

**KOZMETİK ATIKSULARININ ARITMA
ALTERNATİFLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Gökçe Didar DEĞERMENCİ

**Doktora Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Bilimleri Bilim Dalı
Doç. Dr. Yalçın Kemal BAYHAN
2014
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**KOZMETİK ATIKSULARININ ARITMA
ALTERNATİFLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Gökçe Didar DEĞERMENCİ

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Çevre Bilimleri Bilim Dalı**

**ERZURUM
2014**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

KOZMETİK ATIKSULARININ ARITMA ALTERNATİFLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Doç. Dr. Yalçın Kemal BAYHAN danışmanlığında, Gökçe Didar DEĞERMENÇİ tarafından hazırlanan bu çalışma 18/09/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı – Çevre Bilimleri Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak ~~oybirliği/oy çokluğu (.../...)~~ ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mahmut Rahim BAYRAMOĞLU

İmza :

Üye : Prof. Dr. Alper NUHOĞLU

İmza :

Üye : Prof. Dr. Ensar OĞUZ

İmza :

Üye : Doç. Dr. Yalçın Kemal BAYHAN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Emine MALKOÇ

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 16.10.2014 tarih ve 41/1425 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 2012/97

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

KOZMETİK ATIKSULARININ ARITMA ALTERNATİFLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Gökçe Didar DEĞERMENCİ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Bilimleri Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yalçın Kemal BAYHAN

Bu çalışmada yüksek organik madde içeriğine sahip ve yüzey aktif maddeler içeren bir endüstriyel atıksu olan kozmetik atıksuyunun, Fenton oksidasyonu ile kesikli arıtımı ve ardışık kesikli reaktörde (AKR) anoksik ortamda biyolojik arıtımı araştırılmıştır.

Kozmetik atıksuyunun Fenton oksidasyonu ile gideriminde farklı pH, sıcaklık, Fe^{2+} ve H_2O_2 konsantrasyonlarının KOİ ve TOK giderimi üzerine etkileri incelenmiştir. Deneyler sonucunda optimum reaksiyon süresi, pH, Fe^{2+} ve H_2O_2 konsantrasyonu sırasıyla 180 dakika, 3 g/L, 1 g/L ve 17,5 g/L olarak belirlenmiş olup KOİ ve TOK giderimleri ise %84,9 ve %65,6 olarak bulunmuştur. Ayrıca farklı sıcaklıklarda Fenton oksidasyonu ile KOİ ve TOK giderimleri araştırılmış ve KOİ'ye dayalı bir kinetik analiz yapılmıştır. Fenton prosesinde KOİ gideriminin yalancı birinci derece kinetiğe uyduğu belirlenmiş olup aktivasyon enerjisi (Ea) 123,6 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Ardışık kesikli reaktörde kozmetik atıksuyunun anoksik ortamda biyolojik arıtımı gerçekleştirilmiştir. İşletme süresince KOİ, NO_3-N , NO_2-N , ORP, pH ve çözünmüş O_2 parametrelerin değişimi gözlenmiştir. Kozmetik atıksuyunun giderimi üzerine giriş KOİ konsantrasyonu, çamur yaşı, reaksiyon süresi ve doldurma süresinin etkisi araştırılmıştır. Giriş KOİ değerleri 480-8270 mg/L arasında değişmekte olup en yüksek ve en düşük KOİ giderim verimleri sırasıyla %96 ve %53,4 belirlenmiştir. Ortalama ORP, çözünmüş O_2 ve pH ise sırasıyla -202 mV, 0,17 mg/L ve 7,95 olarak bulunmuştur.

2014, 79 sayfa

Anahtar Kelimeler: Ardışık kesikli reaktör, Fenton oksidasyonu, Anoksik arıtım, Kozmetik atıksuyu

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

INVESTIGATION OF TREATMENT ALTERNATIVES OF COSMETIC WASTEWATERS

Gökçe Didar DEGERMENCI

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering
Department of Environmental Sciences

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yalçın Kemal BAYHAN

In this study, biological treatment with sequencing batch reactor (SBR) in anoxic environment and fenton oxidation with batch reactor of cosmetic wastewater containing surfactants and high organic content was investigated.

In the removal of cosmetic wastewater with fenton oxidation, effects of different pH, temperature, Fe^{2+} and H_2O_2 concentrations on COD and TOC removal were studied. As a result of experiments the optimum reaction time, pH, Fe^{2+} and H_2O_2 concentrations were obtained as 180 minute, 3 g/L, 1 g/L and 17.5 g/L. COD and TOC removal were also determined as %84.9 and %65.6. Furthermore, the COD and TOC removal with fenton oxidation in different temperatures were investigated and kinetic analysis based on COD parameters were made. The COD degradation of the Fenton process followed the pseudo first-order reaction kinetics, and the apparent activation energy E_a , was determined to be 123.6 kJ/mol.

The biological treatment of cosmetic wastewater in anoxic environment in sequencing batch reactor was carried out. During operation, changes in COD, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, ORP, pH and dissolved O_2 parameters were observed. The effects of initial COD concentration, sludge age, reaction time, filling time on cosmetic wastewater treatment were investigated. Initial COD concentrations were ranged between 480-8271 mg/L, highest COD degradation was %96 and lowest COD degradation was %53.4. The average ORP, dissolved O_2 and pH were -202mV, 0.17mg/L and 7.95, respectively.

2014, 79 pages

Keywords: Sequencing batch reactor, Fenton oxidation, Anoxic treatment, Cosmetic wastewater

TEŞEKKÜR

Bu doktora tez çalışmasının gerçekleştirilmesi sırasında, beni yönlendiren, göstermiş olduğu yakınlıkla destek olan değerli hocam ve danışmanım Sayın Doç. Dr. Yalçın Kemal BAYHAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma boyunca değerli görüşlerini benimle paylaşan doktora tez izleme komitesi üyeleri Sayın Prof. Dr. Alper NUHOĞLU'na, Sayın Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER'e ve Yıldız Teknik Üniversitesi öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Yaşar NUHOĞLU'na yakın ilgileri için teşekkür ederim.

Çalışma esnasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Arş. Gör İbrahim CENGİZ'e, Çevre Mühendisliği Bölümü'nün değerli öğretim üyeleri ve elemanları ile 2012/67 no'lu projeye çalışmaya maddi destek sağlayan Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na teşekkür ederim.

Hayatım boyunca benim için maddi manevi her türlü fedakarlığı yaparak bu günlere gelmemde büyük katkıları olan babam Sayın Doç. Dr. A. Samet HAŞILOĞLU'na, annem ve kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Bu zor çalışma sürecinde yükümü paylaşan, sabır ve desteğiyle bana her konuda yardımcı olan hayat arkadaşım meslektaşım Uzman Dr. Nejdet DEĞERMENCİ 'ye sonsuz teşekkür ederim.

Gökçe Didar DEĞERMENCİ

Eylül, 2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Kozmetiğin Tanımı.....	3
2.2. Kozmetik Atıksuyu.....	4
2.2.1. Literatürde kozmetik atıksuyunun arıtma alternatifleri	5
2.3. Arıtılabilirlik Çalışmaları	10
2.3.1. Fenton Oksidasyonu	10
2.3.2. Biyolojik arıtım	16
2.4. Ardışık Kesikli Reaktörler.....	22
2.4.1. Ardışık kesikli reaktörlerin modifikasyonları	25
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	27
3.1. Materyal.....	27
3.1.1. Kullanılan kimyasallar	27
3.1.2. Mikrorganizma ve atıksu.....	27
3.1.3. Deney düzeneği	28
3.1.3.a. Fenton oksidasyonu deney düzeneği	28
3.1.3.b. Ardışık kesikli anoksik reaktör deney düzeneği.....	29
3.2. Yöntem	31
3.2.1. KOİ analizi	31
3.2.2. TOK analizi	32
3.2.3. BOİ ₅ analizi	32
3.2.4. I ³⁻ metodu ile H ₂ O ₂ analizi	33
3.2.5. Nitrat ve nitrit konsantrasyonlarının belirlenmesi.....	34
3.2.6. Fenton Prosesi Deneyleri.....	36

3.2.7. Ardışık kesikli anoksik reaktörün işletilmesi	37
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	38
4.1. Fenton Oksidasyonu Deneyleri	39
4.1.1. Reaksiyon süresinin etkisi	39
4.1.2. pH'ın etkisi	41
4.1.3. H ₂ O ₂ dozajının etkisi	43
4.1.4. Fe ²⁺ dozajının etkisi.....	46
4.1.5. Sıcaklığın etkisi	51
4.1.6. Sıcaklığa bağlı olarak KOİ giderim kinetiği	55
4.2. AKR'de Anoksik Arıtım Deneyleri	58
4.2.1. Giriş konsantrasyonunun etkisi	59
4.2.2. Reaksiyon süresinin etkisi	65
4.2.3. Doldurma süresinin etkisi.....	70
5. SONUÇLAR.....	73
KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	80

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

AKM	Askıda katı madde (mg/L)
BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı (mg/L)
BOİ ₅	Biyolojik oksijen ihtiyacı (mg/L)
ÇKOİ	Çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (mg/L)
HKS	Hidrolik kalış süresi (gün)
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı (mg/L)
ORP	Yükseltgenme-İndirgenme potansiyeli (mV)
TAKM	Toplam askıda katı madde (mg/L)
TKOİ	Toplam kimyasal oksijen ihtiyacı (mg/L)
TOK	Toplam organik karbon (mg/L)
UAKM	Uçucu askıda katı madde (mg/L)
V	Reaktör hacmi (m ³)
YAM	Yüzey aktif madde (mg/L)
t _B	Boşaltma süresi (saat)
t _Ç	Çökelme süresi (saat)
t _D	Doldurma süresi (saat)
t _R	Reaksiyon süresi (saat)
Θ _C	Çamur yaşı (gün)
θ	Sıcaklık katsayısı (-)

Kısaltmalar

AÇ	Aktif çamur
AKR	Ardışık kesikli reaktör
CHF	Çözünmüş hava flotasyonu
EDC	Endokrin bozucu kimyasallar
PPCP	İlaç ve kişisel bakım ürünleri

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Fe formları için Pourbaix diyagramı	11
Şekil 2.2.	Denitrifikasyon hızı ve pH etkisi	22
Şekil 2.3.	Ardışık kesikli reaktörde bulunan fazlar	24
Şekil 3.1.	Fenton oksidasyonu deney düzeneği	29
Şekil 3.2.	Çalışmada kullanılan AKR düzeneği	30
Şekil 3.3.	AKR'nin akım şeması	31
Şekil 3.4.	KOİ analizi kalibrasyon eğrisi	32
Şekil 3.5.	H ₂ O ₂ analizi kalibrasyon eğrisi	33
Şekil 3.6.	Nitrat için kalibrasyon eğrisi	35
Şekil 3.7.	Nitrit için kalibrasyon eğrisi	35
Şekil 4.1.	KOİ gideriminin zamanla değişimi (pH=3, T=23°C, H ₂ O ₂ =17,5 g/L, Fe ²⁺ =2 g/L, KOİ=7826 mg/L, TOK=2041 mg/L)	40
Şekil 4.2.	TOK gideriminin zamanla değişimi (pH=3, T=23°C, H ₂ O ₂ =17,5 g/L, Fe ²⁺ =2 g/L, KOİ=7826 mg/L, TOK=2041 mg/L)	41
Şekil 4.3.	Başlangıç pH değerinin KOİ ve TOK giderimine etkisi (T=23°C, H ₂ O ₂ =17,5 g/L, Fe ²⁺ =2 g/L, KOİ=7826 mg/L, TOK=2041 mg/L)	42
Şekil 4.4.	Farklı H ₂ O ₂ dozajının KOİ giderimine etkisi (KOİ=7826 mg/L, pH=3, Fe ²⁺ =2 g/L, T=23°C)	44
Şekil 4.5.	Farklı H ₂ O ₂ dozajının TOK giderimine etkisi (TOK=2041 mg/L, pH=3, Fe ²⁺ =2 g/L, T=23°C)	45
Şekil 4.6.	H ₂ O ₂ /KOİ oranına bağlı olarak KOİ giderimi (KOİ=7826 mg/L, pH=3, Fe ²⁺ =2 g/L, T=23°C)	46
Şekil 4.7.	Fe ²⁺ dozajının KOİ giderimine etkisi (T=23°C, H ₂ O ₂ =17,5 g/L, pH=3, KOİ=7826 mg/L)	47
Şekil 4.8.	Fe ²⁺ dozajının TOK giderimine etkisi (T=23°C, H ₂ O ₂ =17,5 g/L, pH=3, TOK=2041 mg/L)	48
Şekil 4.9.	Farklı Fe ²⁺ dozajlarında kalıntı H ₂ O ₂ miktarlarının zamanla değişimi (T=23°C, H ₂ O ₂ =17,5 g/L, pH=3, TOK=2041 mg/L, KOİ=7826 mg/L)	49

Şekil 4.10. Fe^{2+} dozajının KOİ ve TOK giderimine etkisi ($T=23^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}_2=17,5$ g/L, $\text{pH}=3$, $\text{TOK}=2041$ mg/L, $\text{KOİ}=7826$ mg/L).....	50
Şekil 4.11. Optimum H_2O_2 dozajında KOİ TOK ve H_2O_2 'nin değişimi ($\text{KOİ}=7826$ mg/L, $\text{TOK}=2041$ mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2=17,5$ g/L, $\text{Fe}^{2+}=1$ g/L, $\text{pH}=3$, $T=23^{\circ}\text{C}$).....	51
Şekil 4.12. Farklı sıcaklıkların KOİ'nin zamanla değişimi ($\text{KOİ}=7826$ mg/L, $\text{pH}=3$, $\text{Fe}^{2+}=1$ g/L, $\text{H}_2\text{O}_2=17,5$ g/L)	52
Şekil 4.13. Farklı sıcaklıkların KOİ giderimine etkisi ($\text{KOİ}=7826$ mg/L, $\text{pH}=3$, $\text{Fe}^{2+}=1$ g/L, $\text{H}_2\text{O}_2=17,5$ g/L).....	53
Şekil 4.14. Farklı sıcaklıklarda kalıntı H_2O_2 konsantrasyonlarının değişimi ($\text{KOİ}=7826$ mg/L, $\text{pH}=3$, $\text{Fe}^{2+}=1$ g/L, $\text{H}_2\text{O}_2=17,5$ g/L)	54
Şekil 4.15. Farklı sıcaklıklarda zamanla TOK değişimi ($\text{TOK}=2041$ mg/L, $\text{pH}=3$, $\text{Fe}^{2+}=1$ g/L, $\text{H}_2\text{O}_2=17,5$ g/L).....	55
Şekil 4.16. Farklı sıcaklıklarda lineer hale getirilmiş yalancı birinci dereceden kinetik.....	57
Şekil 4.17. Yalancı birinci dereceden kinetiği Arrhenius grafiği	58
Şekil 4.18. Farklı giriş KOİ konsantrasyonunun AKR'de giderim performansı ($t_D=2$ saat, $t_R=19$ saat)	60
Şekil 4.19. Ortalama giriş KOİ konsantrasyonuna bağlı olarak ortalama çıkış KOİ konsantrasyonlarının değişimi.....	62
Şekil 4.20. Giriş KOİ konsantrasyonu ile çıkış $\text{NO}_3\text{-N}$ ve $\text{NO}_2\text{-N}$ konsantrasyonunun değişimi ($t_D=2$ saat, $t_R=19$ saat)	63
Şekil 4.21. AKR sisteminde ORP'nin değişimi ($t_D=2$ saat, $t_R=19$ saat).....	64
Şekil 4.22. AKR sisteminde Çözülmüş O_2 ve pH 'nin değişimi ($t_D=2$ saat, $t_R=19$ saat)	65
Şekil 4.23. Reaksiyon süresinin çıkış KOİ konsantrasyonuna etkisi (Giriş $\text{KOİ}=7940\pm 343$ mg/L, $t_D=2$ saat, $\Theta_C=15$ gün).....	66
Şekil 4.24. Reaksiyon süresinin KOİ giderimine etkisi (Giriş $\text{KOİ}=7940\pm 343$ mg/L, $t_D=2$ saat, $\Theta_C=15$ gün)	67
Şekil 4.25. Reaksiyon süresi ile çıkış $\text{NO}_3\text{-N}$ ve $\text{NO}_2\text{-N}$ konsantrasyonunun değişimi (Giriş $\text{KOİ}=7940\pm 343$ mg/L, $t_D=2$ saat, $\Theta_C=15$ gün).....	68

Şekil 4.26. Çıkış pH ve reaktör çözünmüş O ₂ konsantrasyonunun değişimi (Giriş KOİ=7940±343 mg/L, t _D =2 saat, Θ _C =15 gün).....	69
Şekil 4.27. Farklı doldurma sürelerinde çıkış KOİ konsantrasyonunun değişimi (Giriş KOİ=7940±343 mg/L, t _R =7 saat, Θ _C =15 gün).....	70
Şekil 4.28. Farklı doldurma sürelerinde NO ₃ -N ve KOİ giderim verimlerinin değişimi (Giriş KOİ=7940±343 mg/L, t _R =7 saat, Θ _C =15 gün).....	71
Şekil 4.29. Farklı doldurma sürelerinde ORP ve Çözünmüş O ₂ konsantrasyonuna etkisi (Giriş KOİ=7940±343 mg/L, t _R =7 saat, Θ _C =15 gün).....	72

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Fenton oksidasyonun avantajları ve dezavantajları	14
Çizelge 3.1. Kozmetik atıksuyuna katılan iz metal çözeltisinin içeriği	28
Çizelge 3.2. AKR sisteminde yer alan fazlar ve süreleri	30
Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan atıksuyunun karakterizasyonuna ait bazı özellikleri	38
Çizelge 4.2. Literatürde verilen kozmetik atıksularının bazı özellikleri.....	39
Çizelge 4.3. Fenton oksidasyonu ile KOİ giderimi için kinetik sabitler.....	56
Çizelge 4.4. Farklı giriş KOİ konsantrasyonu ile çıkış KOİ konsantrasyonunun değişimi.....	61

1. GİRİŞ

Günümüzde artan nüfusun ihtiyacı ve tüketimi doğrultusunda endüstriler gelişmekte, bu artan talep ile beraber var olan sanayi tesislerine birçoğu eklenmektedir. Sanayi dallarına bağlı olarak kirlilik parametreleri de değişiklik göstermekte olup farklı karakterde atıksular oluşmaktadır. Bu sanayi dallarından kişisel bakım ürünlerine olan ilginin artmasıyla bitkisel şampuan, saç kremi, saç boyası, tüy dökücü krem, güneş kremleri ve nemlendiriciler gibi geniş üretim yelpazesine sahip kozmetik ürünlerinden kaynaklanan atıksular açığa çıkmaktadır. Bu tip atıksular alıcı ortamlara deşarj edildiklerinde ekolojik dengenin bozulmasına neden olurlar. Bundan dolayı bu endüstrilerden kaynaklanan kirleticiler için etkin arıtım metodunun seçilmesi oldukça önemlidir.

Ülkemizde son yıllarda sektörde doğal sabunlar, şampuanlar, diğer saç bakım ürünleri ve saç boyaları, cilt bakım ürünleri, vücut bakım ürünleri ve diğer doğal kozmetikler üretilmeye başlanmıştır. Özellikle doğal sabun ve şampuan üretimi ülke çapında birçok küçük ölçekli firma tarafından gerçekleştirilmektedir. Dünyaca ünlü defne ve zeytinyağı sabunları Türkiye’de büyük miktarlarda üretilmektedir. Kozmetik ürünleri kategorisinde 46000’i yerli 170000 civarında ürünün iç pazarda dağıtımı yapılmaktadır. Sağlık Bakanlığının elektronik bildirim sistemine kayıtlı firma sayısı: 2659’dur. Kozmetik ürünleri üreten firmaların bazıları doğal katkılı ürünleri de üretmektedir. Örneğin Kurtsan-Otacı, Gülbirlik-Rosence, Biota Bitkisel İlaç ve Kozmetik Laboratuvarları-Bioder markalarıyla uzun yıllardır bu alanda faaliyet göstermektedir. Pazarda bu büyük firmaların yanı sıra doğal, organik ve doğal katkılı ürünleri üreten birçok küçük ve orta boy firma da faaliyet göstermektedir (Anonim 1994).

Kozmetik endüstrisinden kaynaklanan atıksular yüksek organik madde, askıda katı madde, yağ ve deterjan içeriği ile karakterize edilebilir (Puyol *et al.* 2011). Ayrıca içeriğinde sürfaktan, boya ve parfüm gibi birçok organik ve inorganik madde

barındırabilir. Bu maddelerden bazılarının biyolojik olarak zor parçalanması ve toksik olması nedeniyle alıcı ortama deşarj edilmeden önce arıtılmalıdır (De Melo *et al.* 2013). Kozmetik atıksularının arıtımında kimyasal, biyolojik ve ileri arıtım yöntemleri veya bunların kombinasyonları ile gerçekleştirilebilir. Literatürde; Anaerobik arıtım (Puyol *et al.* 2011), Fenton oksidasyonu (Bautista *et al.* 2007), Katalitik ıslak peroksit oksidasyonu (Bautista *et al.* 2010), elektrokoagülasyon (Boroski *et al.* 2009) metotları uygulanmıştır. Kozmetik atıksuları biyolojik olarak kolay parçalanamayan bileşiklerden oluşması nedeniyle klasik biyolojik arıtım prosesleri ile arıtılamazlar. Ancak geçen 20 yılda geliştirilen bazı biyolojik prosesler, endüstriyel atıksuların nispeten düşük maliyetle etkin bir şekilde arıtımı potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir (Puyol *et al.* 2011).

Bu çalışma kapsamında ilk olarak kozmetik atıksuyunun karakteristiği belirlenerek ileri oksidasyon proseslerinden fenton oksidasyonu ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla fenton oksidasyonuna etki eden parametrelerin (Reaksiyon süresi, pH, Fe^{2+} ve H_2O_2 konsantrasyonu) organik madde giderimine olan etkileri incelenmiştir. İkinci kısımda ise ardışık kesikli reaktörde (AKR) biyolojik arıtım proseslerinden anoksik arıtımın performansı araştırılmıştır. Ardışık kesikli reaktörde giriş organik madde konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve doldurma süresinin organik madde giderimine olan etkileri incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Kozmetiğin Tanımı

Kozmetiğin tarihi, insanlık tarihinde hemen hemen her toplumda yaklaşık 6000 yıl öncesini dayanır. Arkeolojiden gelen deliller, tarih öncesi insanların pigmentleri nasıl hazırlayacaklarını ve bulacaklarını, ayrıca bunları yağlı maddeler ile karıştırarak mağara duvarlarını boyamak ve vücudu süslemek için kullanılabilen kimyasal karışımları üretmeyi bildiklerini göstermektedir. Eski Mısır'da yapılan arkeolojik kazılarda ortaya çıkarılan, ölümlerle birlikte eşyaların da mezara konulduğu yüze sürülen boyaların karıştırıldığı küçük kâseler, binlerce yıl sonra hâlâ güzel kokusunu koruyan merhem kapları, milattan önce 4000'lerde kozmetiklerin yaygın olarak kullanıldığının kanıtı olmuştur. Özellikle Romalılar zamanında Mısırlılardan alınan örnekler sayesinde kozmetik geniş uygulama alanları bulmuştur. Kendilerine yenilik olarak sabun ve kokulu yağlar üretilmiştir. Yunanlılar döneminde Hipokrat kozmetik üzerine tavsiyelerde bulunmuş, güzelliğe faydalarını anlatarak kozmetiğin gelişmesinde büyük rol oynamıştır. Araplar ise çeşitli baharatları kullanıp kına yakma, sürme çekme geleneklerini başlattılar. Bu sırada Haçlı Seferlerinin olmasıyla kozmetik ürünler Avrupa ülkelerine yayılmaya başladı. Süt banyosu soylular arasında çok önemli bir güzellik aracıydı. Bunun üzerine İngiltere'de yaygınlaşan kozmetik sanayi ile 1770 yılında bir yasa tasarısı sunuldu. Fransa'da parfüm ve güzellik gereçleri bir sanayi halini aldı. İspanya'dan getirilen kakao ve vanilya kremleri ile yüz beyazlaştırmak ve yumuşatmak için kullanılıyordu. Genel olarak kozmetik ürünler kadınlar tarafından 1920-1930 yılları arasında kullanılmaya başlandı ve endüstrisinde gelişmeye yol açmıştır. Fakat kozmetoloji ve kozmetik maddelerin kullanımı bilinçli bir devreye II. Dünya Savaşından sonra girmiştir denebilir (Anonim 2012a; Anonim 2012b).

“Kozmetik, insan vücudunun epiderma, tırnaklar, kıllar, saçlar, dudaklar vb ağız ve dişlere veya mukozaya uygulanmak üzere hazırlanmış, amacı veya yan amacı bu kısımları temizlemek, koku vermek ve korumak suretiyle iyi bir durumda muhafaza

etmek, görünümünü değiştirmek ve vücut kokularını düzeltmek olan, sa boyaları ve sa açıcıları da dahil bütün preparatlar ve/veya maddelerdir” (Anonim 1994).

Kozmetik ürünler değişik şekillerde sınıflandırılabilir. Genellikle tercih edilen sınıflama, ürünün uygulama bölgesine ve ürünün kullanım amacına göre yapılan sınıflamadır. Bunun yanısıra, ürünün tüketiciye sunuluş sekline göre de sınıflama yapmak mümkündür. Bu sınıflama (emülsiyon, süspansiyon, çözelti, köpük, jel, pat, yarı katı kütle, sıkıştırılmış toz, pudra veya aerosol gibi) özellikle ürünlerin imalat özelliklerinin incelenmesi aşamasında kullanılmaktadır. Kozmetik ürünlerde kullanılan maddeler;

- Yüzey aktif maddeler (deterjanlar)
- Nemlendiriciler,
- Antiseptikler,
- Koruyucular,
- Antioksidanlar

gibi belli ana başlıklar altında toplanabilir. Bu maddeler kozmetik ürünlerin hemen hemen hepsinde var olan maddelerdir ve çoğu, farmasotik ürünlerin imalatında da kullanılmaktadır (Tırnaksız 2005).

2.2. Kozmetik Atıksuyu

Günümüzde artan nüfusun ihtiyacı ve tüketimi doğrultusunda endüstriler gelişmekte, bu artan talep ile beraber var olan sanayi tesislerine birçoğu eklenmektedir. Sanayi dallarına bağlı olarak kirlilik parametreleri de değişiklik göstermekte olup farklı karakterde atıksular oluşmaktadır. Bu sanayi dallarından kişisel bakım ürünlerine olan ilginin artmasıyla bitkisel şampuan, sa kremi, saç boyası, tüy dökücü krem, güneş kremleri ve nemlendiriciler gibi geniş üretim yelpazesine sahip kozmetik ürünlerinden kaynaklanan atıksular açığa çıkmaktadır. Bu tip atıksular alıcı ortamlara deşarj

edildiklerinde ekolojik dengenin bozulmasına neden olurlar. Bundan dolayı bu endüstrilerden kaynaklanan kirleticiler için etkin arıtım metodunun seçilmesi oldukça önemlidir.

Kozmetik atıksuyu organik ve inorganik gibi çeşitli bileşikler içerir. Organik bileşikler olarak; Hidrokarbonlar, proteinler, eterler, esterler, aldehytler, ketonlar, alkoller, karboksilik asitler ve aynı zamanda daha karmaşık türevleri de ihtiva eder. İnorganikler ise asitler, hidroksitler, tuzlar, oksitler ve ağır metal bileşikleridir (Bogacki *et al.* 2011).

Kozmetik atıksuyunun karakterizasyonu, üretilen ürün profilinin değişken olması nedeniyle atıksuyun kirlilik yükü ve bileşimi de değişmektedir. Fakat bu değişkenlerin arasında sabit olan bazı maddeler; sentetik, keton, ksilen ve polisiklik miskler bulunmakla birlikte en fazla kısmını galaxsolide ve tonalide oluşturmaktadır. Bu tip bileşiklerin evsel atıksuların arıtımında aktif çamura adsorpsiyonu nedeniyle biyolojik olarak parçalanabilirliği kolay değildir (Naumczyk *et al.* 2014).

2.2.1. Literatürde kozmetik atıksuyunun arıtma alternatifleri

Kozmetik atıksuları, içerdiği toksik kirleticiler nedeniyle arıtımı oldukça zor bir atıksudur. Bu atıksuların arıtılmadan alıcı ortamlara bırakılmaları ciddi çevre problemlerine neden olmaktadır. Kozmetik atıksuları nispeten yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), askıda katı madde (AKM), yağlar ve deterjanlardan oluşan kompleks bir atıksudur. Bu tip atıksulardan oluşan çamuru ayırmak için sıklıkla basınçlı flotasyon ve koagülasyon/flokülasyon işlemleri uygulanır (Puyol *et al.* 2011).

Kozmetik atıksularının arıtımı kimyasal, biyolojik ve ileri arıtım yöntemleri veya bunların kombinasyonları ile gerçekleştirilebilir. Literatürde; koagülasyon ve ileri oksidasyonu (Naumczyk *et al.* 2014), anaerobik arıtım (Puyol *et al.* 2011), fenton oksidasyonu (Bautista *et al.* 2007), katalitik ıslak peroksit oksidasyonu (Bautista *et al.* 2010), elektrokoagülasyon (Boroski *et al.* 2009) metotları uygulanmıştır. Kozmetik

atıksuları biyolojik olarak kolay parçalanamayan bileşiklerden oluşması nedeniyle klasik biyolojik arıtım prosesleri ile arıtılamazlar. Ancak geçen 20 yılda geliştirilen bazı biyolojik prosesler, endüstriyel atıksuların nispeten düşük maliyetle etkin bir şekilde arıtımı potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir (Puyol *et al.* 2011).

Literatürde; Bautista *et al.* (2006), fenton oksidasyonu ile organik maddelerin (Toplam organik karbon (TOK) ve KOİ) giderimi üzerine araştırma yapmışlardır. Sıcaklık, demir iyonu ve hidrojen peroksit dozları optimize edilmiştir. Çalışmalarda başlangıç pH 3’de, Fe^{2+} konsantrasyonu 200 mg/L ve H_2O_2 miktarı KOİ değerlerine göre $H_2O_2/KOİ$ oranı 2,12 kabul edilerek TOK giderimi 25°C de %45 ve 50°C de %65 olarak elde edilmiştir. Fenton oksidasyon prosesi uygulamasında amaç belediye kanalizasyon sistemine deşarjı için endüstriyel atıksuların bölgesel izin limitlerine ulaşmaktadır. Ayrıca TOK’u baz alan basit bir kinetik çıkarılmıştır.

Bautista *et al.* (2010), $\gamma-Al_2O_3$ ile desteklenen demir bazlı katalizörler ve aktif karbon, katalitik ıslak oksidasyon için hazırlanmış ve test edilmiştir. Katalitlerin performansı KOİ, TOK ve H_2O_2 dönüşümleriyle izlenmiştir. Katalizörde var olan demir filtrelenerek kontrol edilmiştir. Oksidasyon prosesinde işletme sıcaklığının yanı sıra katalizör hazırlama şartlarının (Kalsinasyon sıcaklığı ve demir içeriği) etkisi optimizasyon amacıyla araştırılmıştır. Deneyler 85°C de $Fe/\gamma-Al_2O_3$ katalizörü, 300°C ve %4 Fe içeriği ile kalsine edildi. Yaklaşık %85 KOİ giderimi elde edilmiştir. Ancak, endüstriyel atıksular için kanalizasyon sistemine deşarj, düşük sıcaklıklarda ki KOİ için verilmektedir. Biyolojik parçalanabilirlik de (BOİ/KOİ oranı) önemli bir gelişme gözlenmiştir. Katalitik ıslak oksidasyon prosesi bu atıksuların arıtımda (biyolojik olarak parçalanabilirlik) ya da ön arıtım olarak kullanmada etkilidir. $Fe/\gamma-Al_2O_3$ katalizörü ardışık üç denemede (%15’lik) bir düşüş ile makul bir stabilite göstermiştir.

Puyol *et al.* (2011), kesikli ve sürekli deneylerin, ön çöktürmeye tabi tutulan kozmetik atıksuyunun anaerobik arıtımı araştırılmıştır. Biyolojik parçalanabilirlik testleri yüksek KOİ ve katı madde giderimi (yaklaşık %70) olduğunu göstermiştir. Burada prosesi sınırlayan katıların hidrolizidir. Sürekli arıtım yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı

reaktörde gerçekleştirilmiştir. KOİ ve AKM giderim verimleri sırasıyla %95 ve %85, hacimsel organik yük ise 1,8 den 9,2 g TKOİ/Lgün ulaşmıştır. Kesikli denemelerde metan oluşumu inhibisyonu gözlenmiştir. Haldane inhibisyon modeline uyduğu tahmin edilmiştir. Hem KOİ hem de katı giderimi sırasıyla Monod ve yalancı 1.derece kinetik modeline uymuştur.

Naumezyk *et al.* (2014), 3 farklı tip kozmetik atıksuyunun arıtma prosesleri araştırılmıştır. Koagülasyonda A ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), B (Brentafloc F₃) ve C (PAX16) örnekleri kullanarak KOİ giderim verimleri araştırılmış ve sırasıyla %74,6, 37,7 ve 74 olarak bulunmuştur. Fenton oksidasyonu ile KOİ giderim verimleri %75, 44,7 ve 68,1 olduğundan daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Koagülasyon sonrasında Fenton oksidasyonunda giderim verimleri %74,9, 50,1 ve 84,8 iken $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ prosesinde elde edilen KOİ giderim verim %83,8, 36,2 ve 80,9 olmaktadır.

Aloui *et al.* (2009), kozmetik sanayiden oluşan endüstriyel atıksuların aerobik biyolojik parçalanmanın farklı fiziko-kimyasal etkilerini araştırmışlardır. Bu endüstriyel atıksuyun KOİ'si 11423 mg/L ve anyonik sürfaktan miktarı ise 3148 mg/L'dir. KOİ ve anyonik sürfaktan konsantrasyonu farklı fiziko-kimyasal ve biyolojik parçalanabilirlik denemeleri süresince takip edilmiştir. Bu atık sular; farklı tipteki ön arıtmalardan geçirilmiş, kireç ve alüminyum sülfat kullanılarak kimyasal flokülasyon ve ileri oksidasyon (elektrokoagülasyon (Fe ve Al elektrodlarla) ve elektrofenton (demir plakalarla)) uygulanmıştır. En iyi giderme elektrofentonda alınmış; %98 anyonik yüzey aktif madde giderimi; %80 KOİ giderimi elde edilmiştir. Ön arıtmada da elektro-Fenton prosesinden alınan verim yüksektir.

Kozmetik atıksuyu ile alakalı literatürde fazla bilgi bulunmaktadır fakat ilaç endüstrisi atıksuları ile beraber kişisel bakım ürünleri ile ilgili bir kısım makale bulunmuş olup aşağıdaki arıtım metotları uygulanmıştır. İlaç ve kişisel bakım ürünlerine olan ilgi arttıkça ortaya çıkan kirlilikle beraber su ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Endokrin bozucu kimyasallar (EDC), ilaç ve kişisel bakım ürünleri (PPCP) geleneksel arıtma tesislerinden giderilmeden alıcı ortama verildiği bulunmuştur (Yang *et al.* 2012; Bu *et*

al. 2013). Evsel kullanımdan sonra kanalizasyona giren PPCP'ler biyolojik olarak parçalanmaları zor olduğu için konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde giderilememekte ve alıcı ortamlara deşarj edilip doğal sularda birikmektedir. Bu kimyasallar çevrede biyolojik, fiziko-kimyasal veya fotokimyasal bozunmalarla da orijinal bileşikten belki daha tehlikeli yan ürünler veya metabolitler de oluşabilmektedir (Şahan 2007).

Boroski *et al.* (2009), ilaç sanayisinden çıkan arıtılmış atıksu, içerisinde dirençli maddeler ve yüksek organik içeren hidrolize peptondan oluşur. Elektrokoagülasyon sonrasında heterojen fotokatalizle (TiO_2) kombine edilerek maksimize edilmiştir. Elektrokoagülasyon: demir katot/anot (12,50 cm x 2,50 cm x 0,10 cm), akım yoğunluğu 763 A/m^2 , reaksiyon süresi 90 dakika ve başlangıç pH 6 olarak deneyler yapılmıştır. Bu deneyler sonucunda bulanıklık %91 ve KOİ %86 giderim olmuştur fakat çıkışta hala dirençli maddeler bulunmuştur. Sonrasında uygulanan fotokataliz: UV/ TiO_2 / H_2O_2 (civa lambası), pH 3, 4 saat ışınlama, 0,25 g/L TiO_2 ve 10 mmol/L H_2O_2 yüksek seviyelerdeki organik ve inorganik bileşiklerin gideriminde etkili olduğu gösterilmiştir. Fabrika çıkışında atıksuda bulunan KOİ 1753 mg/L iken elektrokoagülasyon çıkışında 160 mg/L düşerken, sonrasında uygulan fotokatalizlede 50 mg/L düşmektedir.

El-Gohary *et al.* (2010), kişisel bakım ürünleri üreten fabrikadan deşarj edilen atıksuyun ön arıtım için iki arıtım şeması araştırılmıştır. Her iki şemanın birinci adımında kimyasal koagülasyon takibinde birinci şemada çöktürme, ikinci şemada çözünmüş hava flotasyonu uygulanmıştır. Koagülant olarak demir klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), alum ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) ve demir sülfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ayrıca kireç (CaO) ise yardımcı koagülant ve pH ayarlanmasında kullanılmıştır. Koagülasyon/Çöktürme (K/Ç) için araştırılan üç koagülantın hemen hemen benzer performans göstermiştir. Maksimum KOİ giderimi demir klorürde $\%75,8 \pm 9,7$, demir sülfatta $\%77,5 \pm 9,6$ ve alümde $\%76,7 \pm 9,9$ ve benzer şekilde BOİ₅ giderim ise sırasıyla $\%78 \pm 15,8$, $\%78,7 \pm 15,6$ ve $\%74,1 \pm 19,3$ elde edilmiştir. Koagülasyon/Çözünmüş hava flotasyonu (K/ÇHF) deneylerinde KOİ giderimi alümde ($\%77,5 \pm 3,2$), demir klorürde ($\%71,6 \pm 2,9$) ve demir

sülfatta ($67,7 \pm 3,7$). Başlangıç yatırım ve işletme maliyeti göz önüne alındığında K/Ç ($27,3$), K/CHF'dan ($23,7$) daha yüksektir.

Ahammad *et al.* (2013), şampuan kalıntıları içeren kişisel bakım ürünleri sanayi atıksuları genellikle aerobik aktif çamur (AÇ) ile arıtılmıştır. Fakat AÇ kişisel bakım ürünleri atıkları yüksek havalandırma ve enerji talepleri sebebiyle pahalıdır. Oysaki anaerobik dizaynlarda potansiyel enerji atıksu hedeflerinde pozitif etki değildir. Bundan dolayı anaerobik-aerobik sistemler en iyi çözüm olabilir. Bir aerobik, üç anaerobik (yukarı yatay akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörler, anaerobik hibrit reaktör ve anaerobik tam karıştırmalı reaktörler) ve üç anaerobik-aerobik reaktör tasarımları dahil olmak üzere yedi arıtma sistemi şampuan atıklarının, enerji ve arıtım performansı açısından incelenmiştir. KOİ giderimi en yüksek yukarı yatay akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör-aerobik ($87,9 \pm 0,4$) ve anaerobik hibrit reaktör-aerobik ($86,8 \pm 0,5$) sistemlerinde görülmüştür. Aerobik aktif çamurdan daha az enerji kullanılmıştır (sırasıyla $69,2$ ve $62,5$).

Carballa *et al.* (2004), yaptıkları çalışmada geleneksel atıksu arıtma tesisinin her bir ünitesinde (ön arıtma, birincil arıtma, ikincil arıtma (aerobik arıtım)) ilaçların giderimini incelemişlerdir. Birincil arıtmada; kişisel bakım ürünlerinin $30-50$, hormonların 20 'nin, aerobik arıtmada; bütün bileşiklerin $35-75$ arasında, çıkış suyunda; kişisel bakım ürünlerinin $70-90$, anti inflammatuvarların $40-65$, hormonların ise 60 oranında giderildiği gözlemlenmiştir.

Carballa *et al.* (2005), koagülasyon-flokülasyon ve flotasyon gibi, iki fiziko-kimyasal prosesle kanalizasyon atıksularında bulunan bazı tıbbi ilaçlar ve kişisel bakım ürünlerinin giderimini araştırmışlardır. Bunlar; lipofilik bileşikler (sentetik miskler galaxolide ve tonalide) nötral bileşikler (diazepam ve carbamazepine) ve asidik bileşikler (ibuprofen, naproxen ve diklofenak) olmak üzere üç gruba ayrılmıştır. Koagülasyon-flokülasyon analizleri sonucu diklofenak, galaxolide ve tonalide'nin 70 giderildiği, diazepam, carbamazepine, ibuprofen ve naproxen'in 25 'den daha az miktarda giderildiği gözlemlenmiştir. Flotasyon analizleri iki farklı sıcaklıkta (12 ve

25°C) ve atıksuyun farklı iki yağ içerisinde (60 ve 150 mg/L) çalışılmıştır. Galaxolide ve tonalide %35-60 diazepam %40-50, diklofenak %20-45, carbamazepine %20-35, ibuprofen %10-25 ve naproxen %10-30 oranında giderildiği gözlemlenmiştir. En iyi sonuçların 25°C’de gerçekleştiği, misk ve nötral bileşiklerin yüksek yağ oranında atıksudan daha fazla giderildiği gözlemlenmiştir.

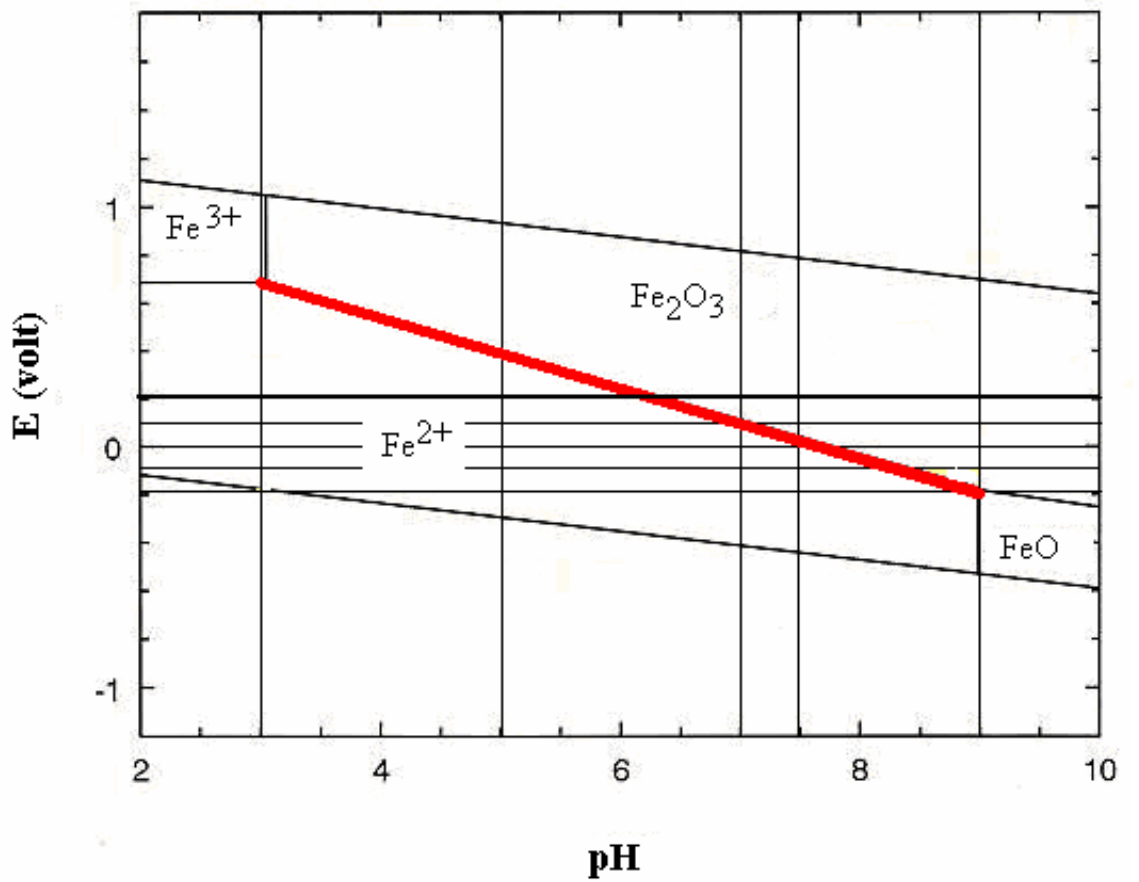
Carballa *et al.* (2007), ilaç ve kişisel bakım ürünlerinin (PPCP) atık çamurun anaerobik parçalanma ile giderimin de ozonla oksidatif ön arıtımın etkisini araştırmışlardır. Bunun için mezofilik (37°C) ve termofilik (55°C) şartlarda çalışan iki adet anaerobik tank kullanılmış ve bunlara ön arıtım yapılmayan ve anaerobik parçalanmada çamur stabilizasyonunu geliştirmek amacıyla ozonla ön arıtımı yapılan atıksular verilmiştir. Bu prosesin uygulanmasıyla KOİ çözünürlüğü %60 iyileştirilmiş, böylece anaerobik parçalanma sırasında biyogaz ürünleri ve çözünmüş organik madde giderim veriminin arttığı ancak katı giderimi ve toplam KOİ’nin aynı oranda kaldığı görülmüştür. Ozonlama sonrasında parçalanmış çamur karakteristiği susuzlaştırma haricinde bozulmuş olup, tarımsal gübre uygulamalarında yada nihai bertaraftı için uygun olduğunu göstermektedir. Ayrıca mezofilik ve termofilik şartlar altında benzer sonuçlar gözlemlenmiş olup sıcaklığın PPCP’lerin girdimi üzerine hiçbir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır. Bu çalışma sonucunda; sulfamethoxazole, 17 α -ethinylestradiol ve doğal östrojenlerin %80, galaxolide, tonalide ve diklofenak’ın %60, ibuprofen’in %50, iopromide’in %20, carbamazepine’nin ise sadece ozon ön arıtımı uygulanmış atıksuda termofilik şartlar altında %60 giderildiği bulunmuştur.

2.3. Arıtılabilirlik Çalışmaları

2.3.1. Fenton Oksidasyonu

Literatürde Fenton reaksiyonu, ilk 1894 yılında İngiliz kimyager H.J. Fenton tarafından tartarik asitin güçlü bir oksidant olan H₂O₂’in Fe(II) tuzları varlığında oksitlendiğini görmüştür (Fenton 1894). Daha sonralarda 1934 yılında, Haber-Weiss mekanizması ile

Fenton reaksiyonunda; demir ve demir tuzları ile hidrojen peroksitin katalitik parçalanması aşamalarında oluşan bir dizi reaksiyon sonrasında hidroksil radikali ($\cdot\text{OH}$) oluştuğunu ortaya konmuştur (Haber and Weiss 1984). Bu proses, homojen katalitik oksidasyon prosesi olarak asidik şartlarda hidroksil ($\cdot\text{OH}$) radikali oluşumu esasına dayanmaktadır. Katalitik etkiyi yapan Fe iyonu formlarının pH-Volt diyagramındaki (Pourbaix diyagramı) gösterimi Şekil 2.1’de verilmiştir. Reaksiyonun basamakları aşağıdaki gibidir (Walling 1975; Fenton 1894).



Şekil 2.1. Fe formları için Pourbaix diyagramı

Fenton reaksiyonu elektron alış verişine dayanan bir redoks tepkimesidir. Etkinliği ise meydana geldiği ortamda radikallerin oluşması ile ortaya çıkar. $\cdot\text{OH}$ radikali üretimi ise, Şekil 2.1'den görüleceği üzere, demir iyonlarının çözünür yapıda olduğu, düşük pH ve indirgen şartlarda mümkün olabilmektedir (Kurt 2007).

Fe^{2+} ile H_2O_2 reaksiyonu sonucu oluşan Fe^{3+} de ortamda bulunan hidrojen peroksit ile reaksiyona girerek $\cdot\text{OH}$ radikalinden daha az reaktif $\text{HO}_2\cdot$ radikalini oluşturur. Bu reaksiyon ise Fenton-benzeri oksidasyon (Haber-Weiss reaksiyonları) olarak adlandırılır ve iki basamakta gerçekleşir (Walling and Goosen 1973; Eren 2009; Doğan 2011);



Oluşan $\cdot\text{OH}$ radikallerinin (Eşitlik 2.1) bir bölümü Fe^{2+} iyonları, H_2O_2 ve diğer $\cdot\text{OH}$ radikalleri tarafından tüketilmektedir (Eşitlik 2.5-2.7).



Meydana gelen reaksiyonlarda (Eşitlik 2.2 ve 2.5) aynı zamanda peroksi radikalleri de oluşmakta ve ortamdaki demir iyonları ile reaksiyon vermektedir (Eşitlik 2.8-2.10).

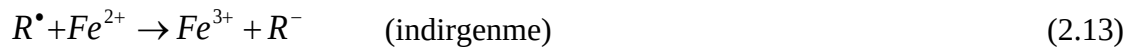
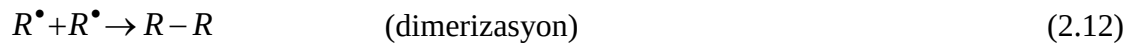
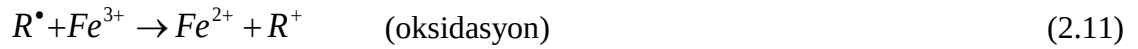




Katalitik döngüde Fe^{2+} yeniden oluşmaktadır. Sistemde H_2O_2 mevcut olduğu sürece, Fe^{2+} ve Fe^{3+} arasında sürekli bir döngü olacaktır. Oluşan $\bullet OH$ radikali organik maddeye saldırır ve zararlı organik kirleticilerin daha zararsız forma dönüşmelerine (CO_2 , su ve inorganik tuzlar) yol açar.



Oluşan $\bullet OH$ radikalleri ortamdaki organiklerle (RH) reaksiyona girerek yeni organik radikallerin oluşumuna neden olmaktadır ve Eşitlik 2.11'den itibaren üç ayrı reaksiyon ihtimali mevcuttur (Gürtekin ve Şekerdağ 2008):



Genel olarak bakıldığında Fenton prosesi dört basamaktan oluşmaktadır; bunlar pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon ve koagülasyon ile çöktürme reaksiyonudur. Bu şekilde organik maddeler iki aşamada oksidasyon ve koagülasyon ile giderilmektedir (Altıkat 2012). Literatürden yapılan çalışmalara göre fenton oksidasyonu organik maddelerin gideriminde, toksitenin azaltılmasında, biyolojik arıtıma verilmeden önce ön arıtım olarak, renk ve koku gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Fenton oksidasyonu metodunun avantajları ve dezavantajları aşağıdaki Çizelge 2.1 de gösterilmiştir (Flaherty and Huang 1993).

Çizelge 2.1. Fenton oksidasyonunun avantajları ve dezavantajları

Avantajları	Dezavantajları
İlk yatırım maliyeti düşük	İlave kimyasal maliyeti
Biyolojik arıtma için zehirlilik azalması	Çamurun bertaraf maliyeti
Farklı proseslere uygunluğu	Polimerizasyon reaksiyonları potansiyeli
Toksik ve dayanıklı bileşiklerin kısmen etkisizleşmesi	Normal kimyasal reaksiyonların devam etmesi
Ani başlatma süresi	Potansiyel korozyon problemleri
Düşük hidrolik bekleme süresi	Köpük kontrolü
Kimyasal olarak inert çamur üretimi	Özel emniyet düşünceleri
Düşük çıkış KOİ değeri	
Kolay uygulanan proses olması	

Fenton reaksiyonu gerçekleşirken reaksiyona etki eden bazı faktörler bulunmaktadır. Bu faktörler ise aşağıda sıralandığı gibidir:

- pH'nın etkisi
- Demir sülfat konsantrasyonunun etkisi
- H₂O₂ konsantrasyonunun etkisi
- Sıcaklığın etkisi
- Reaksiyon zamanının etkisi

pH'nın etkisi

Fenton oksidasyonu için başlangıç pH değeri önemli bir parametredir. Genellikle fenton reaksiyonunun gerçekleşmesi için optimum pH 2,5-4 gibi dar bir aralıkta değişir. pH bu aralığın altında olduğunda $\cdot\text{OH}$ radikali ve Fe^{2+} oluşumu azaldığından oksidasyon prosesi etkilenmektedir (Singh and Tang 2013). Ortam pH'sı yükseldikçe hidrojen peroksitin kararsızlığı artmaktadır. Hidrojen peroksit pH 3-4 değerlerinde en kararlı halde iken pH değeri 5'in üzerinde çıktıkça bozulma hızında hızlı bir biçimde artış

meydana gelir (Kang and Hwang 2000). Fenton oksidasyonu ile yapılan çalışmalarda, çoğunlukla optimum pH 3 olarak bulunmuştur (Lin and Lo 1997).

Demir sülfat konsantrasyonunun etkisi

Ortamda demir iyonu bulunmaması halinde hidroksil radikali üretilemeyeceği için fenton reaksiyonuna dayalı etkin bir oksidasyon gerçekleşmemektedir. Fe^{2+} dozunun artması veya azalması giderim veriminde etkilidir. Fe^{2+} dozunun artması, redoks reaksiyonunun tamamlanmasına ve koagülasyona sebep olur. Ortamdaki demir konsantrasyonu arttıkça reaksiyonun hızı artmaktadır. Fakat ortamda belirli bir konsantrasyona ulaşıldığında verim sabit kalmaktadır. Endüstriyel atıksuların deşarjında demir konsantrasyonu deşarj standartlarının altında bulunmalıdır. Fazla kullanılan demir, oluşturulan çamur miktarını, çamur giderim maliyetini ve işletme maliyetini arttırmaktadır (Bautista *et al.* 2007; Canlı 2010).

H₂O₂ konsantrasyonunun etkisi

Fenton oksidasyonu prosesinde hidrojen peroksitin konsantrasyonu önemli role sahiptir. Literatürde Fenton oksidasyonunda atıksuların ihtiyaç duyduğu H₂O₂ miktarı KOİ değerlerine göre H₂O₂/KOİ oranı 2,12 olarak verilmiştir (Bautista *et al.* 2007; Altıkat 2012). Hidrojen peroksit konsantrasyonunun artmasıyla genellikle organik maddelerin giderimi artarken kalıntı hidrojen peroksit, KOİ değerine katkıda bulunmakta ve hidroksil radikalleriyle reaksiyona gireceğinden tavsiye edilmemektedir (Lin and Lo 1997; Kang and Hwang 2000).

Sıcaklığın etkisi

Sıcaklık artışı ile Fenton reaksiyonu hızlanır ve süre kısılır. Fenton prosesinde en uygun sıcaklık aralığı 20°C-40°C'dir. Sıcaklığın 40-50°C'nin üzerine çıkması H₂O₂'i H₂O ve O₂'ye bozunduracağından oksidasyon verimliliği düşer (Kurt 2007).

Yüksek kirlilikteki atıkların ön arıtma işlemleri için Fenton uygulamasında sıcaklık yükselmesi kontrol edilmeli ve H_2O_2 ilavesi tedrici olarak ard arda yapılmalıdır. Reaksiyon ilerleyen safhalarda sıcaklığın yükselmesine neden olabilir. Bu H_2O_2 dozunun 10-20 mg/L değerlerini aştığı durumlarda meydana gelir. Sıcaklık kontrolü sadece ekonomik açıdan değil aynı zamanda güvenlik açısından da önemlidir (Doğan 2011).

Reaksiyon zamanının etkisi

Fenton reaksiyonunun tamamlanma süresi başlıca kullanılacak kimyasal madde dozajı ile birlikte atıksuyun barındırdığı kirleticinin Fenton oksidasyonuna karşı gösterdiği direncine ve sıcaklığa bağlıdır. Reaksiyonun tamamlandığının belirlenmesi çok güçtür. Ortamda kalan kalıntı hidrojen peroksit, birçok atıksu analizinde girişime sebep olur. Kalıntı hidrojen peroksit, pH'ın artırılması ile ($pH \approx 7-10$) ya da bisülfid çözeltisi ile nötralize edilerek uzaklaştırılabilir (Ece 2005). Son olarak demir çöktürülerek, santifürüjlendikten sonra yapılan KOİ analizleri sonrasında verimin sabitlendiği noktada reaksiyon süresi belirlenmiş olur.

2.3.2. Biyolojik arıtım

Biyolojik atıksu arıtımı; yeryüzündeki elementel (C, N, P) çevrime benzeyen, bakterilerin doğal rolüne dayanır. Atıksuyun içinde bulunan koloidal veya çözünmüş organik maddelerin mikroorganizmalarca parçalanması, yeni hücrelere ve çökebilen biyolojik floklar ile sıvının içinde kalan veya gaz olarak atmosfere bırakılan sabit inorganik bileşenlere dönüşmesidir. Biyolojik arıtma sistemleri değişik şekillerde sınıflandırılabilir. Ortamda oksijen varlığına göre aerobik, anoksik ve anaerobik olarak sınıflandırılan bu sistemler, kullanılan organizmaların sistemdeki durumuna göre süspanse ve bağlı (biyofilm) sistemler olarak da sınıflandırılmaktadır. Solunum metabolizmasında elektron alıcısı olarak çözünmüş oksijenin kullanıldığı proses aerobik, çözünmüş oksijenin olmadığı, nitrat gibi oksitlenmiş inorganik bileşiklerin

elektron alıcısı olarak kullanıldığı proses anoksik ve oksijenin ne bağlı nede çözünmüş olarak bulunmadığı durumlarda fermentasyonla enerji üreten organizmalarla gerçekleştirilen proses anaerobik olarak tanımlanır (Ucun 2008).

Aerobik arıtma katı, sıvı ve gaz atıklara uygulanabilen, mikroorganizmaların çözünmüş oksijeni kullanarak kendi enerji ihtiyaçları için organik maddeleri, azot ve kükürtlü bileşikleri CO_2 , NO_3^- ve SO_4^{2-} ’e yükseltgenmesini sağlayan biyolojik bir proses yöntemidir. Bu yöntemde sıvı atıklar; aktif çamur, damlatmalı filtre, biyodisk, akışkan yatak ya da oksidasyon havuzları ile birlikte uygun organizmalar aracılığıyla oksitlenebilirler (Kargı 1995).

Aerobik sistemler enerji maliyetlerinin artışı ile birlikte 1970 yıllara kadar arıtmada kullanılan sistemlerdi. Artan enerji maliyetleri, mevcut arıtma sistemlerinin yatırım ve işletme giderleri bakımından incelenmiş ve havasız (anaerobik) sistemler geliştirilmiştir (Öztürk 2007).

Anaerobik arıtma, mikroorganizmalar organik maddeleri parçalarken oksijensiz ortamda elektron alıcı olarak CO_2 ve SO_4^{2-} kullanarak, CH_4 , CO_2 , NH_3 , H_2S , H_2O ve yeni hücre gibi son ürünlere dönüştürülmesi olarak tanımlanır (Speece 1996; Öztürk 2007; Lemos Chernicharo 2007). Uygulamalarından bazıları sürekli karışımli reaktörler, anaerobik filtreler ve akışkan yataklı sistemlerdir.

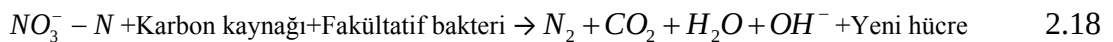
Anaerobik proses, parçalanması zor yüksek konsantrasyonlardaki organik maddenin parçalanabilirliği, düşük enerji tüketimi, düşük nütrient gereksinimi, düşük çamur oluşumu, daha küçük reaktör gereksinimi ve metan gazı üretiminden enerji kazanma vs. gibi aerobik sistemlere göre önemli avantajlar sunmaktadır. Bu sistemler biyokütle çeşitliliğini sağlanması için işletmeye alma devresinin uzun olması, düşük alkaliniteye bağlı ilave alkalinite ihtiyacı, düşük sıcaklıklarda arıtma hızının da düşük oluşu, deşarj limitlerini sağlayabilmek için ilave arıtım gerektirmesi, toksik maddelerin sistem verimini olumsuz yönde etkilemesi, korozyon ve kokuya sebep olan gazların oluşması ve

biyolojik azot ve fosfor giderimi yapılamaması gibi dezavantajları vardır (Tchobanoglous *et al.* 2004).

Anoksik arıtım, genel olarak azotun giderilmesinde kullanılır. Biyolojik azot giderme prosesi denitrifikasyon olarak da tanımlanabilir. Denitrifikasyon, fakültatif bakterilerce nitratın ardışık indirgenme reaksiyonlarla azot gazına dönüşmesidir (Qasim 1998).



Bu ardışık indirgenme reaksiyonlarında nitrat azotu toplamda 5 elektron alarak azot gazına indirgenir. Her bir azot için ilk basamakta 2 elektron indirgenirken sonraki her bir basamakta 1 elektron indirgenir. Anoksik sistemlerde mikroorganizmalar organik maddeleri parçalarken oksijensiz ortamda elektron alıcı olarak nitrat, sülfat, karbondioksit ve diğer oksitli inorganik unsurların kullanıldığı sistemlerdir (Rittmann and McCarty 2001).



Denitrifikasyon prosesinde etkin olan mikroorganizmalar çözünmüş oksijen kullanmayı tercih eder ancak ortamda 0,3-0,5 mg/L'den az çözünmüş oksijen varsa, organik maddelerin sentezlenmesinde nitrat moleküllerindeki oksijeni kullanır. Atıksu arıtma tesislerini işletilirken denitrifikasyon ile ilgili biyokimyasal reaksiyonlar önemlidir.

Örneğin, nitratı azota indirgerken BOİ'nin bir kısmı giderilir ve bu nedenle anoksik reaktörler BOİ gideriminde etkilidir (WEF 2007).

Sürecin gerçekleşmesi için ortamda esas olarak şu koşulların sağlanması gerekmektedir:

- Elektron alıcısı olarak nitrat ya da nitritin bulunması
- Çözünmüş oksijenin bulunmaması
- Fakültatif biyokütlenin bulunması
- Elektron vericisi olarak organik maddenin bulunması

Hedeflenen nitrat azotunu giderebilmek için stokiyometrik olarak hesaplanabilen miktarda organik maddeye gereksinim duyulmaktadır. Bu elektron vericisi,

- Denitrifikasyon kademesine dışarıdan ilave edilen organik madde,
- Atıksudaki mevcut organik madde,
- Biyokütlenin içsel solunumu ile açığa çıkan organik madde

gibi üç farklı kaynaktan sağlanabilmektedir (Sözen 1995).

Denitrifikasyonu etkileyen parametreler:

- Sıcaklık
- Çözünmüş Oksijen
- Biyolojik parçalanabilir organik madde
- pH
- Çamur yaşı

olarak sıralanabilir.

Sıcaklık

Sıcaklık, denitrifikasyonu etkileyen bir parametredir. Denitrifikasyon hızı sıcaklıktaki artışla artmaktadır. Fakültatif bakterilerin büyümesi düşük sıcaklıklarda düşmektedir. Sıcaklık katsayısı (θ), karbon kaynağına bağlı olarak yaklaşık 1,07 ila 1,20 arasında değişmektedir (Qasim 1998; Eckenfelder 2000).

Çözünmüş oksijen

Anoksik şartlarda denitrifikasyon hızı, çözünmüş oksijen seviyesine duyarlıdır. Bu proseslerde çözünmüş oksijen konsantrasyonu 0,1-0,2 mg/L seviyelerinde olmalıdır. Denitrifikasyon prosesleri dizayn edilirken maksimum çözünmüş oksijen konsantrasyonu genellikle 0,1 mg/L olarak alınmalıdır (Qasim 1998). Sistemde oksijen bulunması halinde ortamdaki mikroorganizmalar aerobik solunum yapmayı tercih ederler ve bunun sonucunda denitrifikasyon hızı azalmaktadır. Oksijen nedeniyle asimilatif nitrat indirgemesi etkilenmezken disimilatif indirgeme inhibe olmaktadır. Çözünmüş oksijen kritik değerinin 0,2 mg/L olduğu, bu konsantrasyonun üzerinde denitrifikasyonun gerçekleşmediği vurgulanmaktadır (Sözen 1995; Tunç 2010).

Biyolojik parçalanabilir organik madde

Nitrit veya nitrat iyonlarının miktarındansa, substrat ya da BOİ miktarı denitrifikasyonu belirleyen en önemli faktör olarak kabul edilmektedir. BOİ (basit ve kolay parçalanabilirliği) miktarının büyük olması ihtiyaç duyulan elektron alıcı miktarının artmasına ve aerobik şartlarda bile denitrifikasyon ihtimaline sebep olur (Gerardi 2003).

Her bir elektron vericisinden elde edilen enerjinin farklı olması denitrifikasyon sürecini organik madde türüne bağlı kılmaktadır. Denitrifikasyon hızı süreçte kullanılan karbon kaynağı türünün yanı sıra bileşiminden de etkilenmektedir. Karbon kaynağı içindeki kolay ve yavaş ayrışan maddelere bağlı olarak hız da önemli ölçüde değişik olmaktadır.

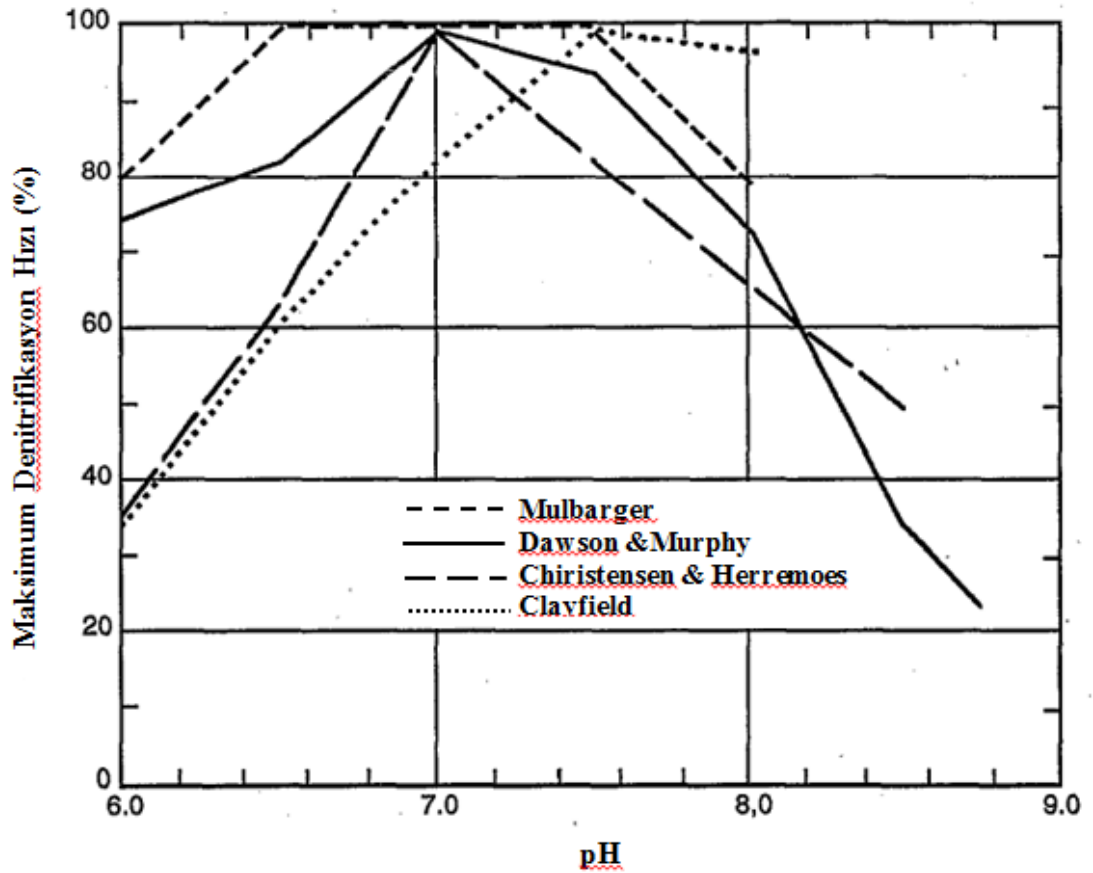
Öncelikle kolay ayrılan substrat türü organizmalar tarafından parçalanmakta, daha sonra yavaş ayrılan substrat üzerinde çoğalma başlamaktadır (Tunç 2010).

Denitrifikasyon hızı, aktif biyokütlenin konsantrasyonuna ve atıksudaki organik maddenin biyolojik parçalanabilirliğine bağlıdır. Gerçekte bu hem çamur yaşı yada F/M hemde çamurdaki inert katıların varlığı ile ilişkilidir. F/M arttıkça aktif biyokütle konsantrasyonu ve denitrifikasyon hızı artar (Eckenfelder 2000).

pH

Fakültatif bakterileri özellikle pH'a duyarlı olmamasına rağmen uygun flok oluşumu için 7 ve 8'lik optimum aralığın dışındaki pH değerleri ara ürünlerin birikimine yol açabilir. Denitrifikasyon kuvvetli baz üretmesine rağmen düşük alkaliniteli sularda pH kontrolü sorun olabilir. Düşük pH'lardan etkilenmez fakat denitrifikasyon hızı azalır (Rittmann and McCarty 2001).

Çeşitli optimum pH (7, 7,4, 7,5, 7,6) ve pH aralıkları literatürde kaynak gösterilmektedir. pH değeri optimum üzerine çıktığında nitrit redüktaz aktivitesinin daha çabuk azaldığı da ifade edilmiştir. 7,3 üzerindeki bir pH için N₂ gazının son ürün olduğu görülmesinden dolayı denitrifikasyon çalışmalarında genellikle pH 7,5 kullanılmaktadır (Tunç 2010). Aşağıdaki grafiğe göre pH 6'nın altında ve pH 8'in üzerinde denitrifikasyon hızı düşmektedir. Denitrifikasyon esnasında alkalinite üretileceğinden dolayı yüksek nitrat konsantrasyonlarını gidermek istenilirse pH artabilir. Her 1 mg nitrat azotunun azot gazına indirgenmesi için teorik olarak 3,57 mg alkalinite üretilir (Paul and Liu 2012). Şekil 2.2 pH'ın Denitrifikasyon hızına etkisini göstermektedir (EPA 1975).



Şekil 2.2. Denitrifikasyon hızı ve pH etkisi

Çamur yaşı

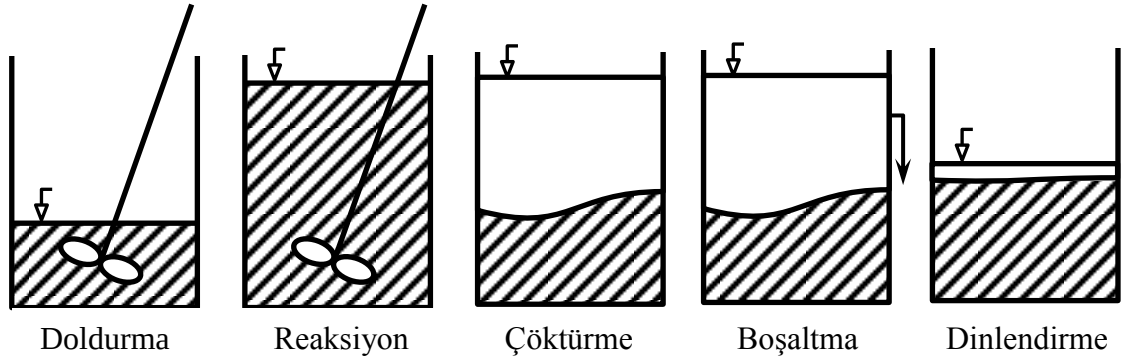
Çamur yaşı mikroorganizmaların sistemde kalış süresi olarak tanımlanmaktadır. Yüksek çamur yaşlarında, düşük çamur yaşlarına göre daha az canlı biyokütlenin oluşması beklenir. Ancak yüksek çamur yaşı nitrifikasyona sebep olan popülasyonun sürekliliği için gereklidir (Sabalowsky 1999).

2.4. Ardışık Kesikli Reaktörler

Ardışık kesikli reaktörler (AKR), aktif çamur kullanılarak biyolojik parçalanmayı temel alan ve doldur-boşalt prensibiyle işletilen bir prosestir. Bu reaktörler aynı tank

içerisinde 5 farklı adımda tanımlanabilmektedirler ve Şekil 2.3’de AKR sisteminin çalışma düzeni verilmektedir. Bunlar;

- Doldurma: Atıksu AKR ye beslenir ve aktif çamur ile karışımı sağlanır. Doldurma sırasında işletim stratejilerine göre 3 farklı metot kullanılabilir;
 - Statik doldurma, giriş atıksuyu tanka beslenirken, havalandırma veya karıştırma yapılmaz. Statik doldurma minimum enerji tüketimini sağlar ve doldurma fazı sonunda reaktördeki substrat konsantrasyonu maksimuma ulaşır.
 - Karıştırmalı doldurma, giriş atıksuyu tanka beslenirken, mekanik karıştırma ile atıksu ve biyokütle uniform bir karışım sağlar. Ortamda oksijen olmadığı için anoksik şartlar altında denitrifikasyon gerçekleşir.
 - Havalandırmalı doldurma, giriş atıksuyu tanka beslenirken, mekanik karıştırma ile beraber havalandırma yapılır. Bunun sebebi doldurma sırasında reaktörde hem anoksik hem de anaerobik şartların oluşmasını sağlamaktadır. Havalandırmalı doldurma, nitrifikasyon safhasına ulamak ve organikleri gidermek için yapılır. Denitrifikasyon için anoksik şartları oluşturmak için havalandırma kapatılmalıdır. Böylece aerobik reaksiyon doldurma sırasında başlatılıp, reaksiyon safhasında tamamlanabilmektedir.
- Reaksiyon: Biyolojik reaksiyon için gerekli süre sağlanır.
- Çöktürme: Oluşan flokların arıtılmış sudan ayrılması.
- Boşaltma: Arıtılmış suyun reaktörden alınması.
- Dinlendirme: Reaktörün bir sonraki işletme koşullarına hazırlanmasıdır (Tchobanoglous *et al.* 2004; NEIWPC 2005).



Şekil 2.3. Ardışık kesikli reaktörde bulunan fazlar

Bu sistemler hem evsel hemde endüstriyel atıksular için kullanılır. 1914-1920 yılları arasında işletilen büyük ölçekli aktif çamur sistemlerinin tümü doldur boşalt temel prensibine göre dizayn edilmiştir. Yine bu yılların hemen ardından sürekli sistemler geliştirilmiştir. 1960'lı yılların başında yeni teknolojilerin gelişimine bağlı olarak ardışık kesikli reaktörler tekrar ilgi görmeye başlamıştır. Özellikle havalandırma yöntemlerinin ve kontrol mekanizmalarının gelişmesi ile AKR sistemlerinin yaygınlaşmasını sağlamıştır (EPA 1975).

AKR prosesleri, klasik aktif çamur sistemlerinden daha esnek olmaları sebebiyle bazı avantajlara sahiptirler. Bu sistemlerin başlıca avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Dengeleme, ilk çöktürme, biyolojik arıtım ve son çöktürme tek bir tank içerisinde gerçekleşmektedir.
- İşletim esnekliği ve kontrolü sağlanmaktadır.
- Az yer kaplaması.
- Durultucular ve diğer ekipmanların olmaması potansiyel sermayeye tasarruf sağlar.
- AKR sistemleri doldurma süresi boyunca bir dengeleme havuzu olarak işlev görmektedir ve böylece pik akımlar veya şok yüklemeler, çıkış suyu kalitesi bozulmadan sistem içerisinde tolere edilebilmektedir.
- Çökeltme ve reaksiyon aynı tank içerisinde meydana geldiğinden, çamur geri beslemesi için pompaya ihtiyaç yoktur.

- İstenilen çıkış suyu kalitesi elde edilinceye kadar, döngü süresi veya döngü içi faz süreleri değiştirilerek atıksu reaktörde alıkonulabilir.

Ardışık kesikli reaktörlerin dezavantajları ise;

- Klasik sistemlere göre özellikle büyük sistemler için kontroller ve üniteler ayarlanması ileri seviyede gelişmişlik ve bakım (daha gelişmiş kontroller, otomatik vanalar, otomatik anahtarlar) gereklidir.
- Bazı AKR konfigürasyonlarında boşaltma esnasında yüzen veya çökelen çamurun deşarj potansiyeli.
- İşletme döngüsü süresince kullanılan havalandırıcının tıkanma potansiyeli.
- İşletilmesinden sorumlu olan kişilerin başarısı ve becerisi önemlidir.
- Elektrik enerjisi düzgün kontrol edilmezse daha yüksek bir işletme maliyeti gerektirebilir (EPA 1999; Kaynarlı 2008; Damar 2009).

2.4.1. Ardışık kesikli reaktörlerin modifikasyonları

Membran ile birleştirilmiş ardışık kesikli reaktörde biyolojik nütrient gideriminin araştırıldığı bir çalışmada 10 günlük sabit katı kalış süresinde 200 gün boyunca 24, 12 ve 6 saat'lik hidrolik kalış süreleri denenmiştir. Hidrolik kalış süresi azalması ile sabit katı kalış süresinde biyokütle konsantrasyonunda artışa yol açmıştır. Bu sistemde en kısa hidrolik kalış süresinde (6 saat) en yüksek organik madde giderim verimi %97 olarak elde edilmiştir (Xu *et al.* 2014).

Aerobik ardışık kesikli granüler reaktör, tuzlu sulardan fenol gideriminde kullanılmış ve fenol giderim performansı araştırılmıştır. Bu amaçla ardışık kesikli reaktör de fenol konsantrasyonu (100-2000 mg/L), çevrim süresi (14-24 saat), doldurma süresi (1-4 saat) ve toplam çözünmüş katı konsantrasyonunun (%3-8) etkileri araştırılmıştır. Sonuç olarak toplam katı konsantrasyonu %8, çevrim süresi 17 saat (1 saat doldurma + 15,5

saat havalandırma + 0,5 saat çökelme ve boşaltma), 1000 mg/L üzerinde giriş fenol konsantrasyonunda %99 fenol giderimi sağlanmıştır (Moussavi *et al.* 2010).

Kauçuk sanayi atıksularının arıtımında ardışık kesikli reaktörün performansı ve granülün fiziksel özelliklerini hidrolik kalış süresiyle etkisi araştırılmıştır. Sonuç olarak 6 saatlik hidrolik kalış süresinde en büyük granüler çamur formu elde edilmiştir. Granüllerin ortalama boyutu 2 mm, çamur hacim indeksi 20,1 mL/g, çökelme hızı 61 m/saat, yoğunluğu 78,2 g/L'dir. KOİ giderimi ise % 98,4 olarak elde edilmiştir (Rosman *et al.* 2014).

Hareketli yatak ardışık kesikli reaktörde %8'i poliüretan köpük küpler ile doldurulmuş ve bu küplerin farklı hacimlerinin (8 mL, 27 mL ve 64 mL) 4 klorofenol giderimi ile azot giderimine etkisi araştırılmıştır (Lim *et al.* 2013).

Adsorpsiyon ve biyolojik proseslerin bir arada bulunduğu laboratuvar ölçekli ardışık kesikli granüler aktif karbon biyofilm reaktörde kağıt geri dönüşüm atıksularının arıtılması incelenmiştir. KOİ ve adsorplanabilir organik halojenürlerin eşzamanlı giderimi üzerine farklı hidrolik kalış sürelerinin (48, 24, 12, 8 saat) etkisi araştırılmıştır. KOİ ve adsorplanabilir organik halojenürlerin gideriminin en yüksek olduğu hidrolik kalış süresi 48 saat olarak gözlenmiştir (Osman *et al.* 2013).

Sabit yataklı biyofilm granüler ardışık kesikli reaktör son zamanlarda geliştirilen biyolojik atıksu artıma teknolojisi olup birçok avantajının yanı sıra çok düşük çamur üretimi ile karakterize edilir (Lotito *et al.* 2012).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu tez çalışmasının amacı, ileri oksidasyon ve biyolojik arıtma yöntemlerinin kozmetik atıksuyu numunelerinde kirlilik giderim performansını belirlemektir. Bu amaca yönelik olarak kozmetik atıksuyunun;

- Kesikli fenton oksidasyon prosesi ve
- Ardışık kesikli reaktörde anoksik arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Deneyisel çalışmalarda, İstanbul sınırlarında bulunan ve bitkisel kozmetik ürünleri üreten bir kozmetik sanayi atıksuyu, dengeleme havuzu çıkışından alınan numuneler kullanılmıştır.

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Fenton prosesinde ve anoksik arıtımda kullanılan tüm kimyasallar Merck'ten temin edilmiştir. Fenton prosesinde kullanılan H_2O_2 1,12 gr/cm³ yoğunlukta (%35'lik), Fe^{2+} için ise $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ katısı kullanılmıştır.

3.1.2. Mikroorganizma ve atıksu

Kozmetik atıksuyunun gideriminde kullanılan aktif çamur, evsel atıksudan alınıp laboratuvar şartlarında oksijensiz ortamda beslenerek oluşturulmuştur. Çamur, karbon kaynağı olarak kozmetik atıksuyu ile beslenerek mikroorganizmaların bu atıksuya adaptasyonu sağlandıktan sonra (3 ay) çalışmaya başlanmıştır. Mikroorganizmaların canlılıklarını sürdürebilmeleri için kullanılan sıvı besi ortamı; karbon kaynağı olarak

kozmetik atıksuyu, nütrient   zeltisi KH_2PO_4 , 4 g; MgSO_4 , 0,1g ve litresinde 2 ml olacak şekilde iz metal çözeltisi eklenmiştir.

Çizelge 3.1. Kozmetik atıksuyuna katılan iz metal çözeltisinin içeriği

�z metal çözeltisinin kimyasal madde içeriği	Konsantrasyonu (g/L)
$\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{Na}_2\text{MoO}_4.2\text{H}_2\text{O}$	0,24
$\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$	0,58
$\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$	0,25
$\text{MnSO}_4.\text{H}_2\text{O}$	1,01
$\text{NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$	0,1
H_2SO_4	1 ml/L

3.1.3. Deney düzeneği

3.1.3.a. Fenton oksidasyonu deney düzeneği

Fenton oksidasyonu ile ilgili deneysel çalışmalar 500 ml efektif hacme sahip boro silikat cam su ceketli reaktörde 250 ml kozmetik atıksuyu numunesi alınarak  ekil 3.1'de gösterilen sıcaklık ve karıştırma hızı kontrollü düzenekte gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Fenton oksidasyonu deney düzeneği

3.1.3.b. Ardışık kesikli anoksik reaktör deney düzeneği

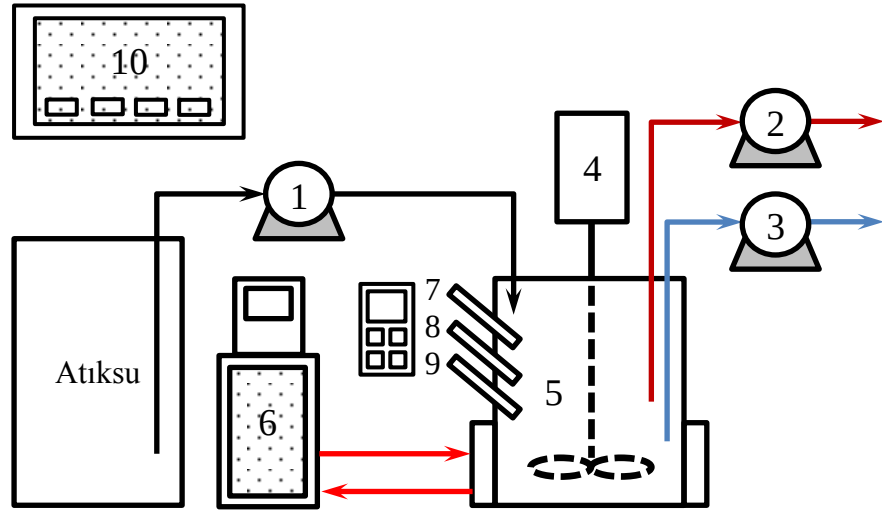
Bu çalışmada, çalışma hacmi 4,5 L olan laboratuvar ölçekli ardışık kesikli reaktör kullanılmıştır. Ardışık kesikli reaktör doldur-boşalt prensibine göre çalışmaktadır. Reaktörün doldurulup boşaltılması arasında geçen zamana çevrim süresi denilmektedir. Reaktöre yerleştirilen ekipmanlar ve otomatik kontrol sayesinde her bir faz farklı sürelerde işletilebilmektedir. Bu çalışmada kullanılan reaktörde bir çevrim; doldurma, anoksik arıtım (reaksiyon), çökelme ve boşaltma fazlarından oluşmaktadır. Bir çevrim süresince yer alan fazlar ve süreleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. AKR sisteminde yer alan fazlar ve süreleri

Set	Doldurma Süresi (saat)	Reaksiyon Süresi (saat)	Çökelme Süresi (saat)	Boşaltma süresi (saat)	Çevrim Süresi (saat)
1	2	19	2,5	0,5	24
2	2	15	2,5	0,5	20
3	2	11	2,5	0,5	16
4	2	7	2,5	0,5	12
5	1	7	2,5	0,5	11
6	0,5	7	2,5	0,5	10,5

Reaktöre atıksuyun doldurma, boşaltma ve çamur yaşı peristaltik pompa ile sağlanmıştır. Bu işlemler, bekleme süreleri ve karıştırma otomasyon sistemi ile kontrol edilmiştir. Otomasyon sisteminde doldurma, reaksiyon, çöktürme ve boşaltma süreleri girilerek otomatik kontrol sağlanmaktadır. Bu çalışmada kullanılan deney düzeneği Şekil 3.2’de ve akım şeması Şekil 3.3’de verilmiştir.

**Şekil 3.2.** Çalışmada kullanılan AKR düzeneği



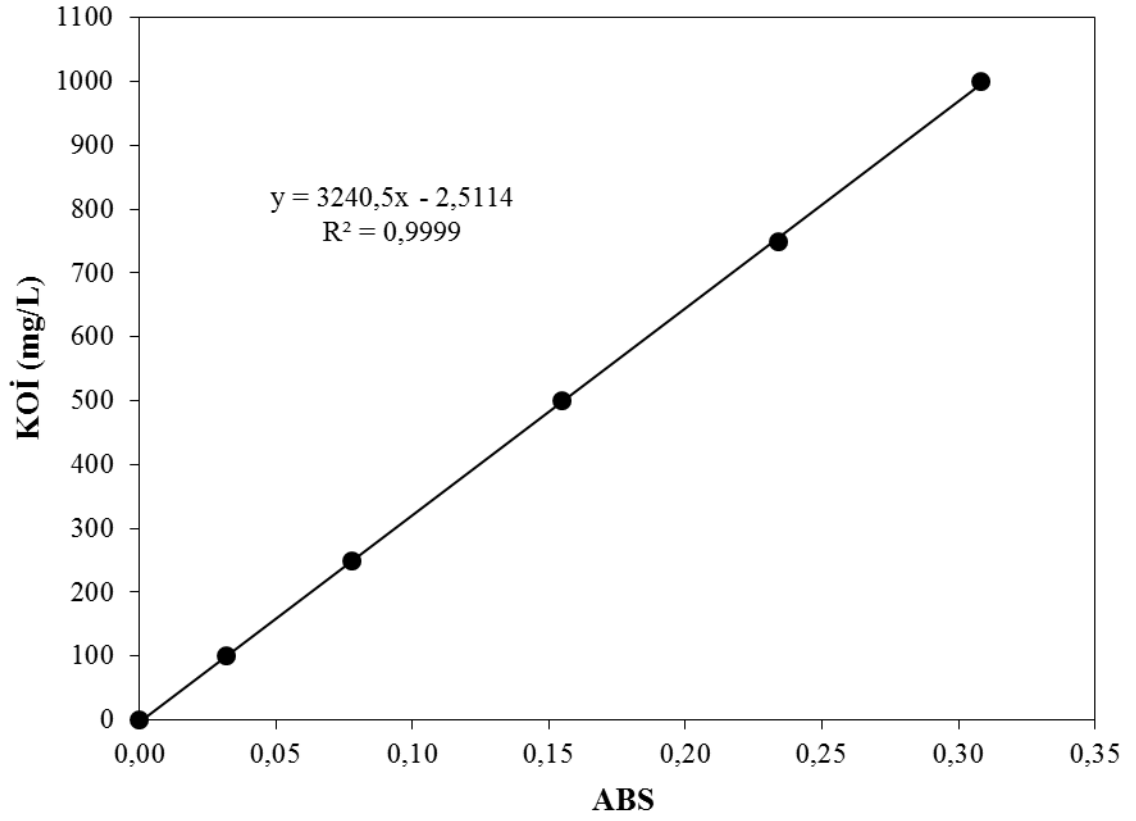
Şekil 3.3. AKR'nin akım şeması

(1: Doldurma pompası, 2: Çamur atma pompası, 3: Boşaltma pompası, 4: Karıştırıcı, 5: Reaktör, 6: Sıcaklık sirkülatörü, 7: ORP metre, 8: Çözünmüş O₂ metre, 9: pH metre, 10: Otomasyon sistemi)

3.2. Yöntem

3.2.1. KOİ analizi

KOİ analizi standart metotlarda belirtilen usullere uygun olarak yapılmıştır. KOİ ölçümü için, 850 mg Potasyum Hidrojen Fitalat 0,5 L saf suda çözülerek elde edilen 2000 mg/L KOİ stok çözeltisinden standartlar hazırlanmıştır. Bu standartlardan 1,5 ml alınarak üzerine litresinde 10,216 g K₂Cr₂O₇, 167 ml H₂SO₄ ve 33 g HgSO₄ bulunan parçalama çözeltisinden 1 ml ve litresinde 10,129 g AgSO₄ bulunan H₂SO₄ çözeltisinden 1,5 ml eklenerek 148±2°C'de 2 saat boyunca bir termoreaktörde (WTW marka CR3000 model) ısıtılmıştır. Daha sonra reaktörden alınan örnekler oda sıcaklığına gelinceye kadar soğumaya bırakılmış ve 600 nm'de WTW marka SpektroFlex 6600 spektrofotometrede absorbans değerleri okunarak Şekil 3.4'de verilen kalibrasyon eğrisi çizilmiştir.



Şekil 3.4. KOİ analizi kalibrasyon eğrisi

3.2.2. TOK analizi

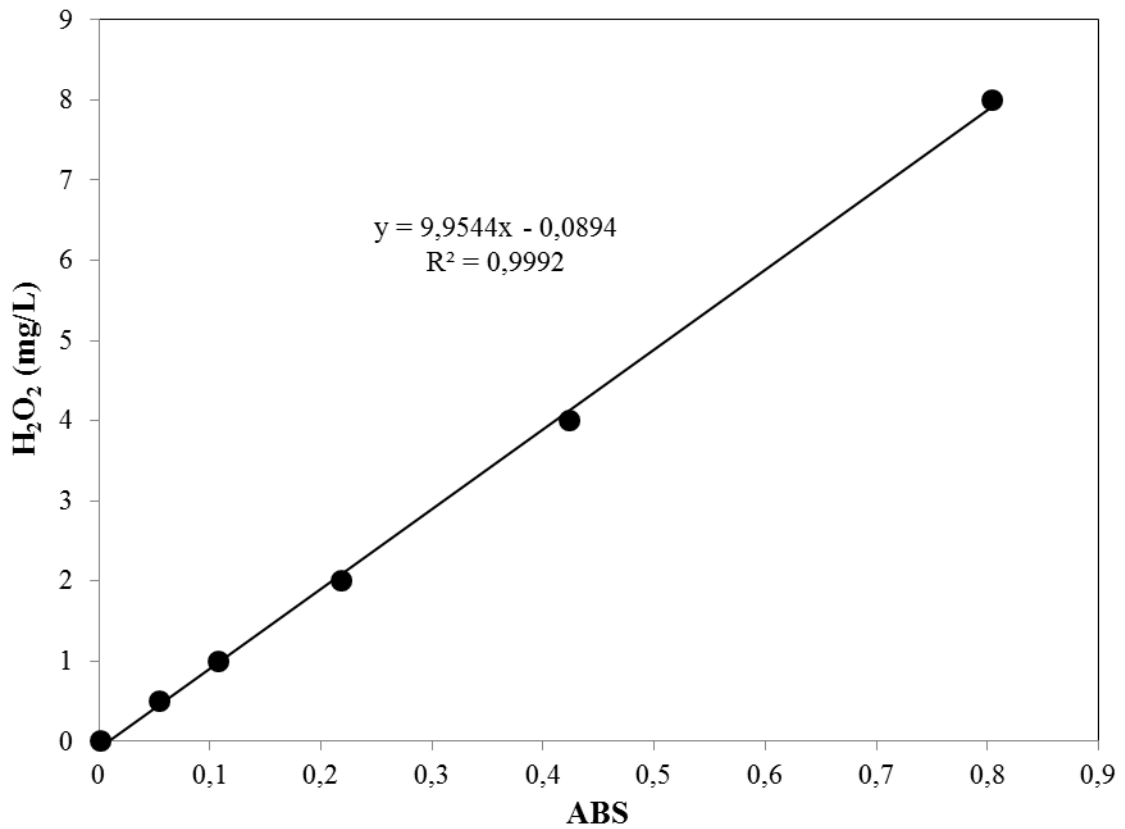
TOK ölçümleri Teledyne-Tekmar Apollo 9000 TOC-TN analiz cihazında Standart Metotlara uygun olarak yapılmıştır (APHA, AWWA, WPCF 1985).

3.2.3. BOİ₅ analizi

BOİ₅ ölçümleri 20°C’de 5 gün süre ile WTW OxiTop Control SET 6 inkübasyon şişelerinde yapılmıştır. Seyreltmeler Standart Metotlarda belirtilen şekilde yapılmıştır (APHA, AWWA, WPCF 1985).

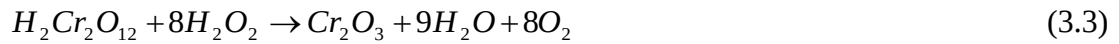
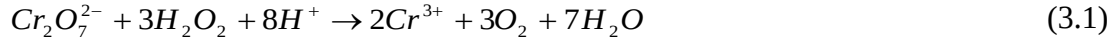
3.2.4. I^{3-} metodu ile H_2O_2 analizi

Hidrojen peroksit analizi 351 nm’de absorbans değerine sahip triiyodür (I^{3-}) iyonunu oluşturmak üzere H_2O_2 ’nin ve iyodür (I^-) iyonunun reaksiyonuna dayanır. A ve B çözeltileri verilen prosedüre göre hazırlanır (Klassen *et al.* 1994). A çözeltisi 250 mL’de 16,5 g KI, 0,5 g NaOH ve 0,1 g amonyum molibdat tetra hidrat (katalizör) içermektedir. Çözelti amonyum molibdat tetra hidratın çözünmesi için 1 saat karıştırılır ve iyodürün oksidasyonunu engellemek için karanlıkta saklanır. B çözeltisi (tampon çözelti) ise 250 mL’de 5 g potasyum hidrojen fitalat içermektedir. Analizi yapılacak numuneden alınan 1 mL çözelti üzerine 2,5 mL A ve 2,5 mL B çözeltisi eklenerek 10 mL’ye tamamlanır ve 351 nm’de hazırlanan kalibrasyon eğrisine göre absorbansı ölçülür. Kör için de aynı işlemler uygulanır. Hidrojen peroksit için hazırlanan kalibrasyon eğrisi Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.5. H_2O_2 analizi kalibrasyon eğrisi

H₂O₂ varlığında aşağıdaki denklemler uyarınca KOİ deneylerine girişim yapmaktadır.



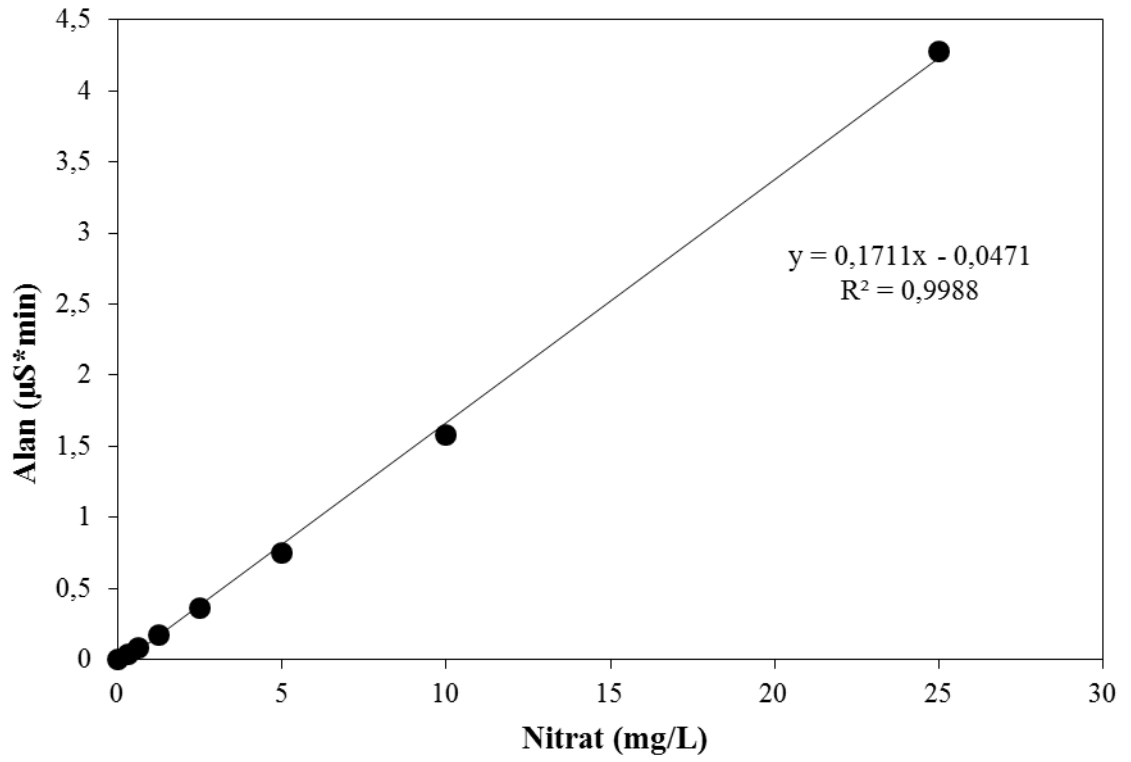
KOİ deneylerinde H₂O₂ girişimi olması durumunda, bu girişimi elimine etmek için Eşitlik 3.4'den faydalanılmıştır (Talınlı 1992; Eren 2009).

$$KOİ(mg / L) = KOİ_{ölçülen} - a.b \quad (3.4)$$

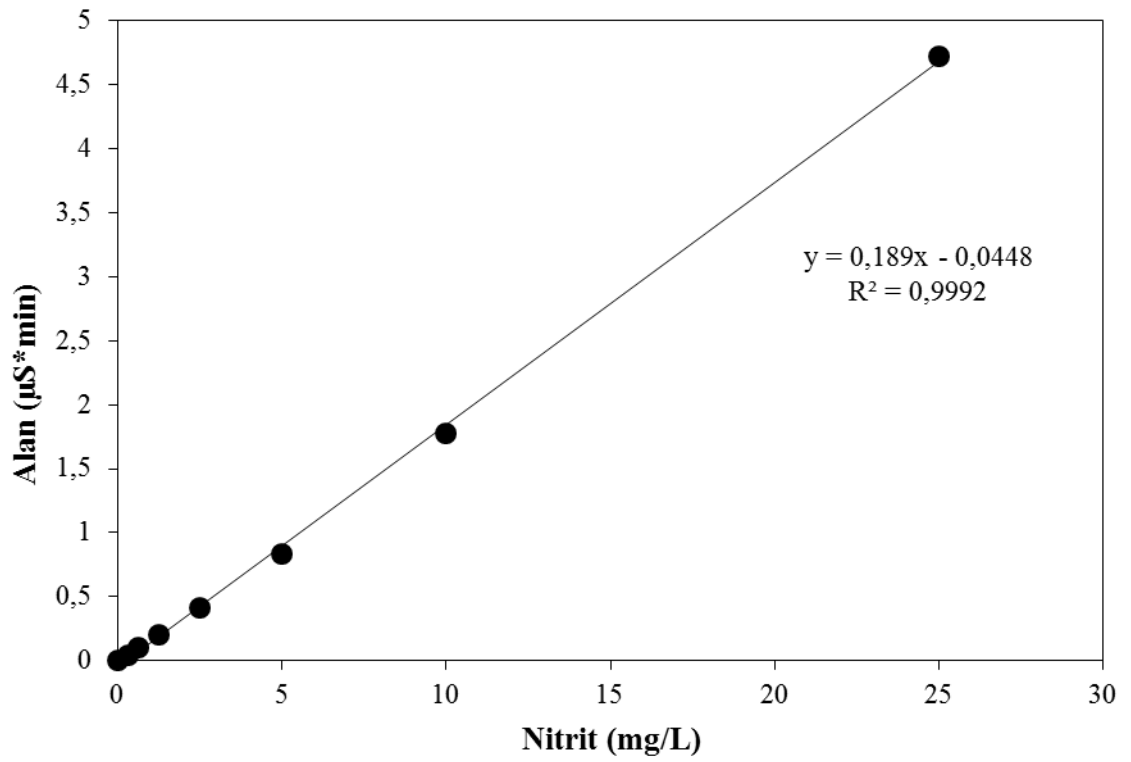
Eşitlik 3.4'de bahsedilen “a” değeri numunede kalan H₂O₂ konsantrasyonu (mg/L), “b” değeri ise düzeltme faktörü olup 0,25 dir.

3.2.5. Nitrat ve nitrit konsantrasyonlarının belirlenmesi

Kozmetik atıksuyunun anoksik giderimi süresince yapılan nitrat ve nitrit konsantrasyonlarının ölçümleri iyonkromatografi cihazı (Dionex ICS 3000) ile yapılmıştır. Nitrat ve nitrit konsantrasyonlarının belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon eğrileri Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Nitrat için kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.7. Nitrit için kalibrasyon eğrisi

3.2.6. Fenton Prosesi Deneyleri

Fenton oksidasyonu ile ilgili deneysel çalışmalar 500 ml efektif hacme sahip boro silikat cam su ceketli reaktörde 250 ml kozmetik atıksuyu numunesi alınarak gerçekleştirilmiştir. Bu proseste pH, Fe^{2+} ve H_2O_2 optimum şartlar belirlenmeye çalışılmıştır. Deneyler, hacmi 500 ml olan beherlere 250 ml hacminde atıksu numuneleri alınarak gerçekleştirilmiştir. Fenton prosesi için uygulanan adımlar sırasıyla aşağıdaki gibi verilmiştir.

- Fenton prosesi deneylerinde H_2SO_4 ve NaOH ilave edilerek pH ayarlaması yapılmıştır.
- pH'sı ayarlanan numuneye ilk aşamada $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ikinci aşamada H_2O_2 ilave edilmiştir.
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve H_2O_2 ilavesinden sonra numuneler ceketli reaktörde 150 rpm'de 180 dakika karıştırma uygulanmıştır.
- Daha sonra numunenin pH'sı sodyum hidroksit ile 7-8 aralığına ayarlanarak çökebilir formdaki Fe^{3+} ya ulaşmaktır. Daha sonra 6000 rpm de 5 dakika santrifüjlenmiştir.
- Üst fazdan numune alınarak KOİ ve H_2O_2 analizleri yapılmıştır.
- Teorik oksidant $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ oranı hesabı:



1g O_2 (1000 mg KOİ)=1/32 (0,03125) mol O_2 =0,0625 mol H_2O_2 =0,0625*34 (mol*g H_2O_2)=2,125 g H_2O_2 olduğuna göre 1mg KOİ/L=2,125 mg H_2O_2 /L

3.2.7. Ardışık kesikli anoksik reaktörün işletilmesi

Anoksik proseste denitrifikasyonun gerçekleşebilmesi için elektron verici olarak kozmetik atıksuyu kullanılmıştır. Mikroorganizmaların anoksik ortama alıştırılması için başlangıçta çamur yaşı 45 gün olarak seçilmiştir. Anoksik arıtmada $KOİ/NO_3-N$ oranı literatürde metanol için yapılan bir çalışmada verilen 3,4:1 oranı seçilmiştir (Sarfaraz *et al.* 2004). Karıştırma hızı ve sıcaklık ise deneyler süresince sırasıyla 100 rpm ve 30°C'de sabit tutulmuştur.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu çalışma kapsamında kozmetik atıksuyunun hem kimyasal hem de biyolojik metotlar kullanarak giderimi üzerine araştırmalar yapılmıştır. Çalışma süresince İstanbul'da üretim yapan bir kozmetik fabrikasından çeşitli zamanlarda atıksu temin edilmiştir. Çizelge 4.1'de bu atıksuyun karakterizasyonu ait bazı özellikler verilmiştir. Ayrıca literatürde yapılan bazı çalışmalarda kullanılan kozmetik atıksuyunun özellikleri Çizelge 4.2'de verilmiştir (Bautista *et al.* 2007; Puyol *et al.* 2011; Naumczyk *et al.* 2014).

Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan atıksuyunun karakterizasyonuna ait bazı özellikleri

Parametre	Birim	Ham Atıksuyun Özellikleri
pH	-	4,52 ± 0,34
İletkenlik	µS/cm	1124 ± 172
TKOİ	mg/L	7940 ± 343
ÇKOİ	mg/L	7076 ± 127
TOK	mg/L	2041 ± 85
BOİ ₅	mg/L	4572 ± 262
AKM	mg/L	1900 ± 88
YAM	mg/L	506 ± 36

Çizelge 4.2. Literatürde verilen kozmetik atıksularının bazı özellikleri

Parametre	Naumczyk <i>et al.</i> 2014	Puyol <i>et al.</i> 2011	Bautista <i>et al.</i> 2007
pH	7,4 - 9,1	7,03 - 7,18	7,0 ± 0,6
İletkenlik (μ S/cm)	1040 - 2640	800 - 1000	1490 ± 580
TKOİ (mg/L)	758 - 2124	7900 - 11800	2720 ± 870
ÇKOİ (mg/L)	527 - 1402	5200 - 7800	-
BOİ ₅ (mg/L)	48 - 168	-	1065 ± 660
TAKM (mg/L)	-	1570 - 1800	38 ± 54
YAM (mg/L)	15 - 20	-	-
Yağlar (mg/L)	-	1420 - 2000	25 ± 18

4.1. Fenton Oksidasyonu Deneyleri

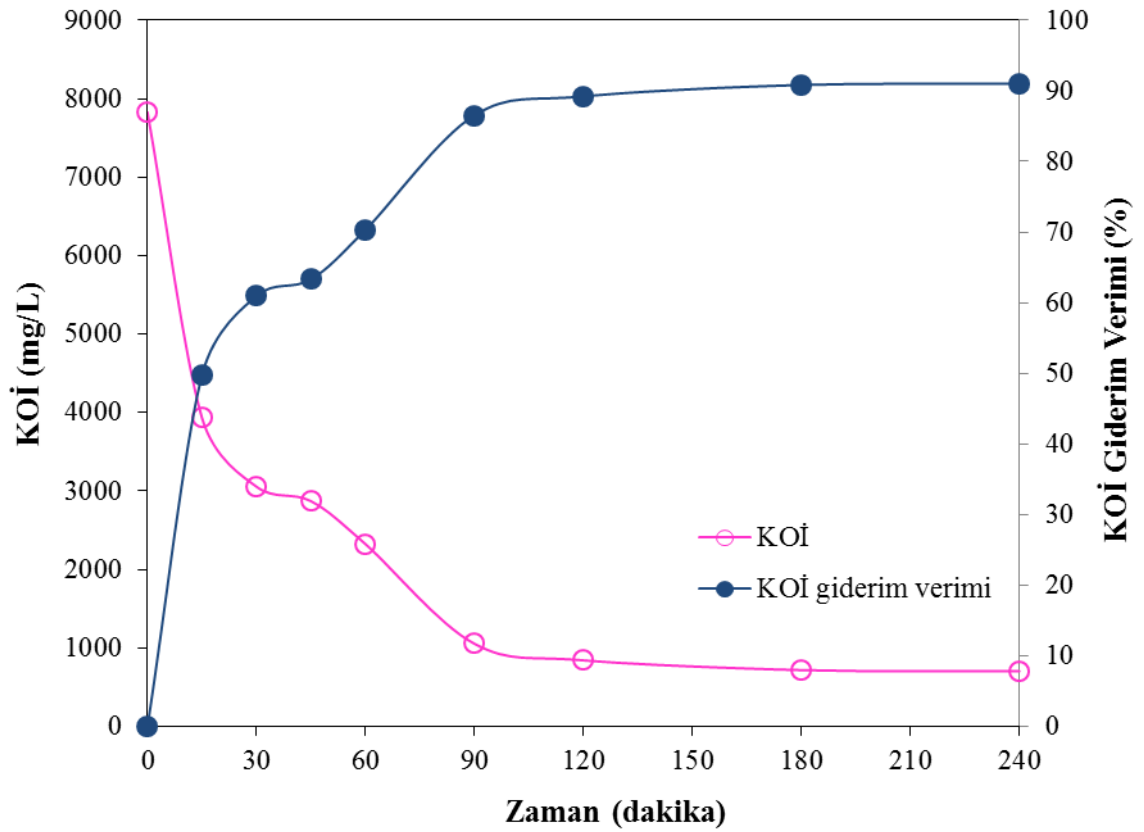
Kozmetik atıksuyunun Fenton oksidasyonu ile giderim performansı etkileyen parametreler (reaksiyon süresi, pH, Fe^{2+} dozajı, H_2O_2 dozajı ve sıcaklık) araştırılmıştır.

4.1.1. Reaksiyon süresinin etkisi

Reaksiyon süresi atıksudaki kirlilik yükü ve organik maddenin türüne bağlı olarak değişebilir. Yüksek organik yük içeren atıksularda başlangıçtaki Fe^{2+} ve H_2O_2 konsantrasyonunu yüksek tutmak reaksiyon performansı açısından fayda sağlamaktadır. Reaksiyon süresinin belirlenmesi amacıyla pH 3’de, 17,5 g/L H_2O_2 , 2 g/L Fe^{2+} ilavesiyle 23°C’de 240 dakika boyunca belirli aralıklarla numuneler alınarak KOİ ve TOK analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 4.1 ve 4.2’de verilmiştir.

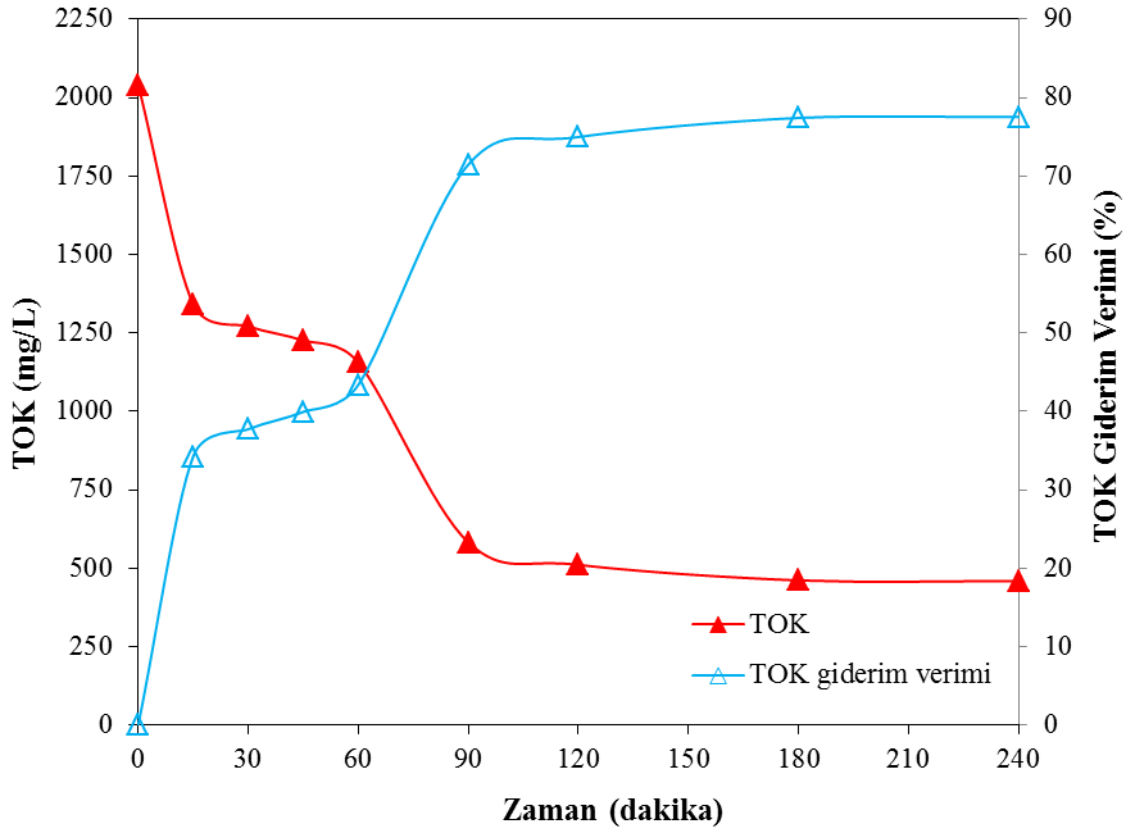
Şekil 4.1 incelendiğinde KOİ giderimleri 90’ıncı dakikaya kadar sürekli olarak artmış ve %86,5’e ulaşmıştır. 240 dakika sonunda ise KOİ giderimi %91 olarak bulunmuştur. 90 ile 240’ıncı dakikalar arasında KOİ gideriminde az bir artış gözlemlenmiş olup

kullanılan H_2O_2 ve Fe^{2+} miktarları göz önüne alındığında 90 dakikalık bir reaksiyon süresinin yeterli olacağı görülmektedir. Bu süreden sonra KOİ değerleri 1055 mg/L'den 240 dakika sonunda 704 mg/L'ye düşmüştür.



Şekil 4.1. KOİ gideriminin zamanla değişimi (pH=3, T=23°C, H_2O_2 =17,5 g/L, Fe^{2+} =2 g/L, KOİ=7826 mg/L, TOK=2041 mg/L)

TOK değerleri KOİ değerleri ile paralellik göstermekte olup 90'ıncı dakikaya kadar artarak %71,5'e ulaşmıştır. 90 ile 240'ıncı dakikalar arasında TOK gideriminde de pek fazla bir değişim olmamıştır. TOK değerleri 90'ıncı dakikada 583 mg/L iken 240'ıncı dakikada 459 mg/L olarak ölçülmüştür.

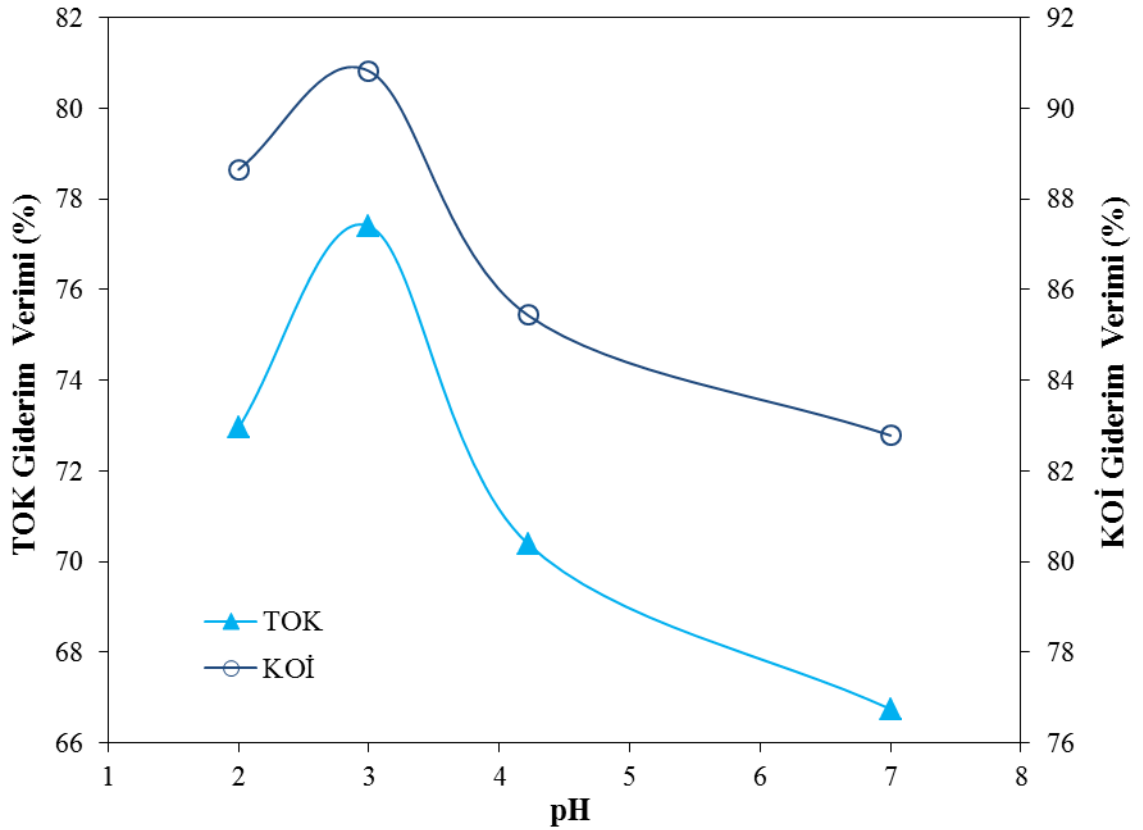


Şekil 4.2. TOK gideriminin zamanla değişimi (pH=3, T=23°C, H₂O₂=17,5 g/L, Fe²⁺=2 g/L, KOİ=7826 mg/L, TOK=2041 mg/L)

KOİ ve TOK giderimleri incelendiğinde (Şekil 4.1 ve 4.2) 90 dakika sonunda organik maddenin büyük bir kısmının giderildiği görülmekte ancak ilave edilen H₂O₂ ve Fe²⁺ konsantrasyonları azaltıldığında üretilen [•]OH radikali azalacağından reaksiyon süresi uzayabilir bu nedenle optimum reaksiyon süresi olarak 180 dakika belirlenmiştir.

4.1.2. pH'ın etkisi

Optimum pH değerinin belirlenmesi amacıyla pH 2-7 aralığında sabit sıcaklık, Fe²⁺ ve H₂O₂ konsantrasyonlarında Fenton prosesi uygulanmış olup elde edilen sonuçlar Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Başlangıç pH değerinin KOİ ve TOK giderimine etkisi (T=23°C, H₂O₂=17,5 g/L, Fe²⁺=2 g/L, KOİ=7826 mg/L, TOK=2041 mg/L)

Şekil 4.3 incelendiğinde pH 7 değerinde KOİ giderim verimi %82,8 iken atıksuyun kendi pH değeri olan 4,22’de KOİ giderim verimi ise %85,4 olarak bulunmuştur. En yüksek KOİ giderim verimi ise pH 3’te elde edilmiş olup %90,8 olarak hesaplanmıştır. pH 2 değerinde ise KOİ giderim verimi azalarak %88,7’ye azalmıştır. TOK giderim verimlerine bakıldığında ise en yüksek giderim verimi %77,4 ile yine pH 3’te olduğu görülmektedir.

Bautista *et al.* 2007’de yaptıkları bir çalışmada KOİ değeri 4255 mg/L ve pH değeri 7 olan kozmetik atıksuyunun fenton oksidasyonu ile arıtımında optimum pH değeri 3 olarak bulunmuş, ayrıca atıksuyun pH değerini düşürebilmek için fazla asit tüketimine gerek olmadığı bildirilmiştir. Diğer bir çalışmada ise antibiyotik atıksuların arıtımında çalışma süresince pH 3’te giderim sağlanmıştır (Elmolla and Chaudhuri 2012). Polyvinil alkol ve boya içeren bir atıksuyunun gideriminde de optimum pH 3 seçilmiştir

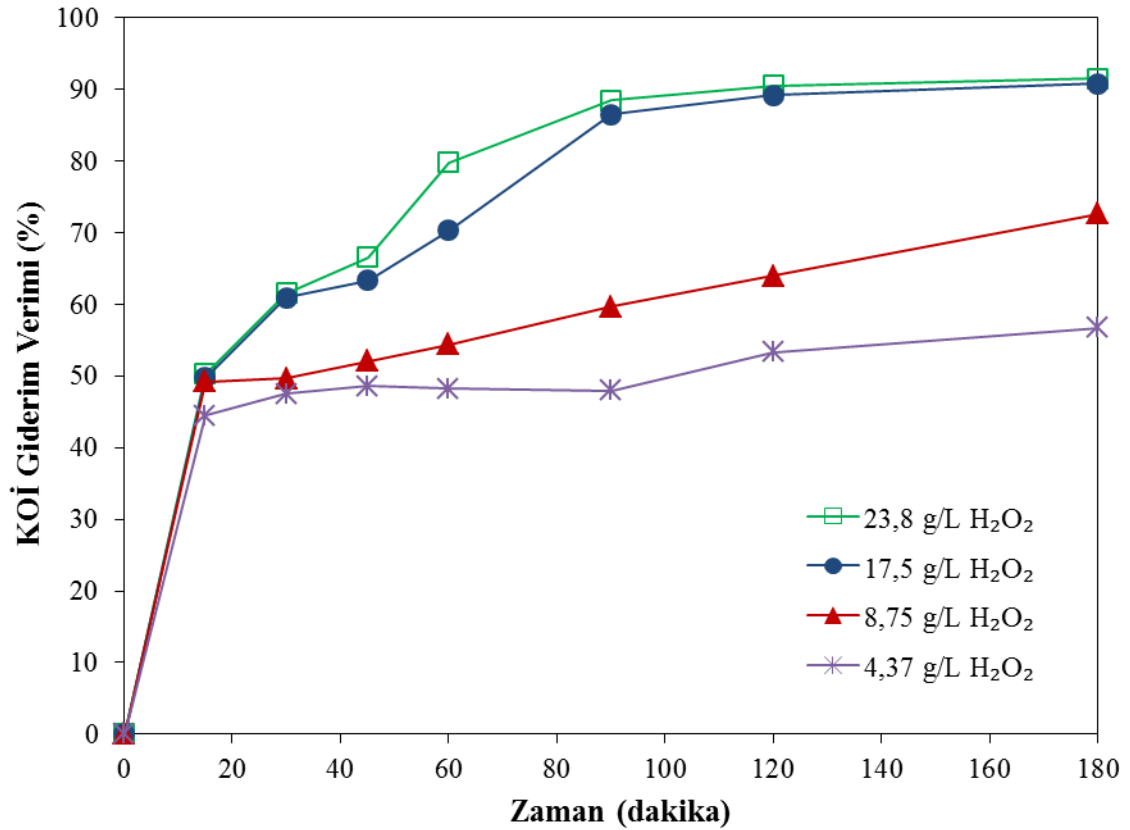
(Lin and Lo 1997). Yine organik madde içeren başka bir atıksu için optimum pH 3 olarak belirlenmiştir (Jiao *et al.* 2014).

Fenton oksidasyon prosesinde en önemli parametre pH olup 2,5-4 gibi dar bir aralıkta değişmektedir. Bu aralığın dışındaki pH değerlerinde daha az $\cdot\text{OH}$ radikali üretildiğinden oksidasyon azalmaktadır. Optimum pH değer aralığının üzerinde alkalinite tarafından H_2O_2 'nin ayrışması, oluşan demir hidroksit komplekslerinin formasyonu ve $\cdot\text{OH}$ radikallerinin süpürülmesi ile oksidasyon yeteneği düşmektedir (Singh and Tang 2013).

Yüksek miktarda $\cdot\text{OH}$ radikali üretmek ve organik bileşikleri okside etmek için başlangıç pH değeri asidik aralıkta (3-4) olmak zorundadır (Lucas and Peres 2009). Elde edilen bulgular neticesinde kozmetik atıksuyunun gideriminde optimum pH değeri 3 olup fenton reaktifleri kullanılarak yapılan diğer çalışmalarda elde edilen sonuçlar ile uyum sağlamaktadır.

4.1.3. H_2O_2 dozajının etkisi

Bilindiği gibi H_2O_2 , $\cdot\text{OH}$ radikali kaynağıdır. H_2O_2 miktarı Fenton prosesinin tamamında rol oynamaktadır (Kang *et al.* 2000; Eren 2009). Fenton prosesinde en uygun H_2O_2 miktarının belirlenmesi amacıyla farklı H_2O_2 konsantrasyonlarında pH, Fe^{2+} konsantrasyonu ve sıcaklık sabit tutularak denemeler yapılmıştır. Fe^{2+} konsantrasyonu 2 g/L, pH 3 ve sıcaklık 23°C 'de sabit tutularak H_2O_2 konsantrasyonları sırasıyla 4,37 g/L, 8,75 g/L, 17,5 g/L ve 23,8 g/L olacak şekilde dozlamalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.4'de verilmiştir.

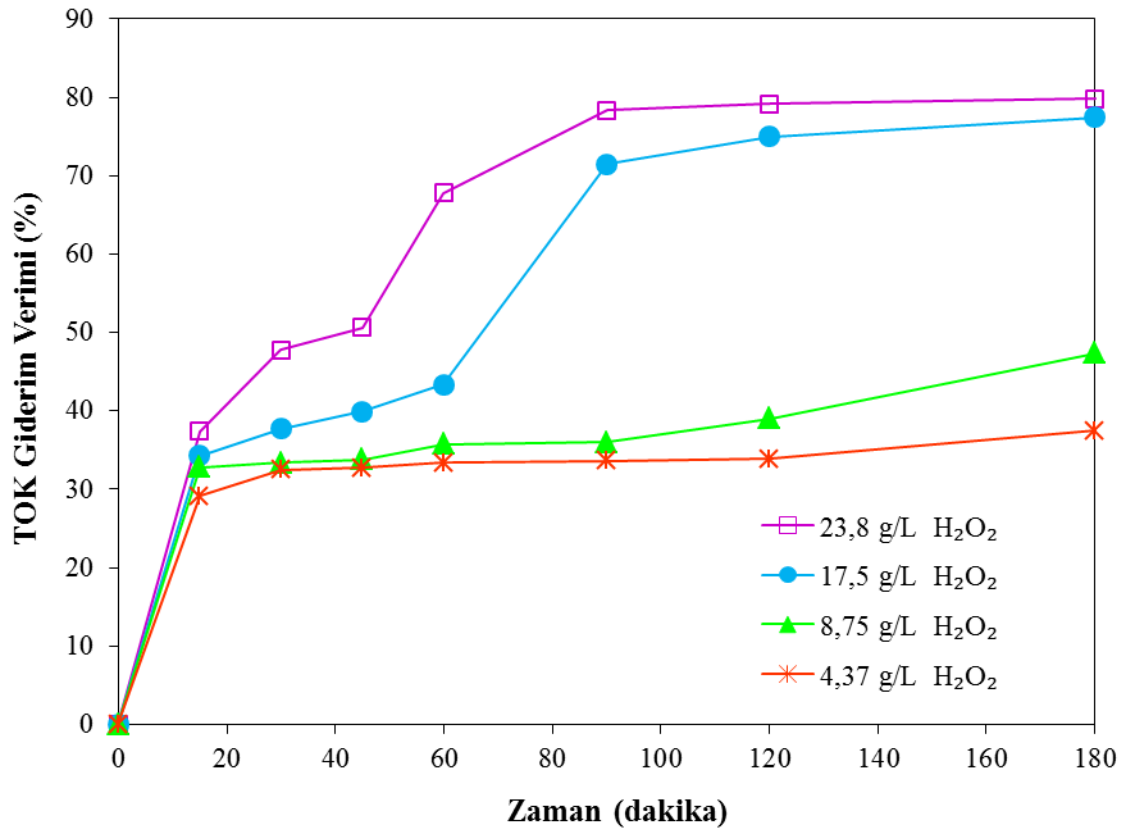


Şekil 4.4. Farklı H₂O₂ dozajının KOİ giderimine etkisi (KOİ=7826 mg/L, pH=3, Fe²⁺=2 g/L, T=23°C)

•OH radikallerinin organik bileşiklerle reaksiyonu; çift bağlar gibi doymamış gruplara •OH katılması, alkil ya da hidroksil gruptan hidrojen çıkarma veya direkt elektron transferi ile olmaktadır (Tarr 2003). H₂O₂ konsantrasyonu 4,37 g/L’de KOİ giderim verimi 30’uncu dakikada %47,5 iken 180’inci dakikada %56,7 olarak bulunmuştur. H₂O₂ konsantrasyonunun 8,75 g/L’ye çıkarılması ile KOİ giderim verimi 30’uncu dakikada %49,6 olarak ölçülmüş olup zamanla artarak 180’inci dakikada %72,7 olarak bulunmuştur. H₂O₂ konsantrasyonu sırasıyla 17,5 ve 23,8 g/L’ye çıkarılması ile KOİ giderim verimleri 180’inci dakikada sırasıyla %90,8 ve %91,5 olarak bulunmuştur. H₂O₂ konsantrasyonunun 23,8 g/L’ye çıkarılması KOİ giderimini çok az etkilemiş olup optimum H₂O₂ konsantrasyonu olarak 17,5 g/L belirlenmiştir.

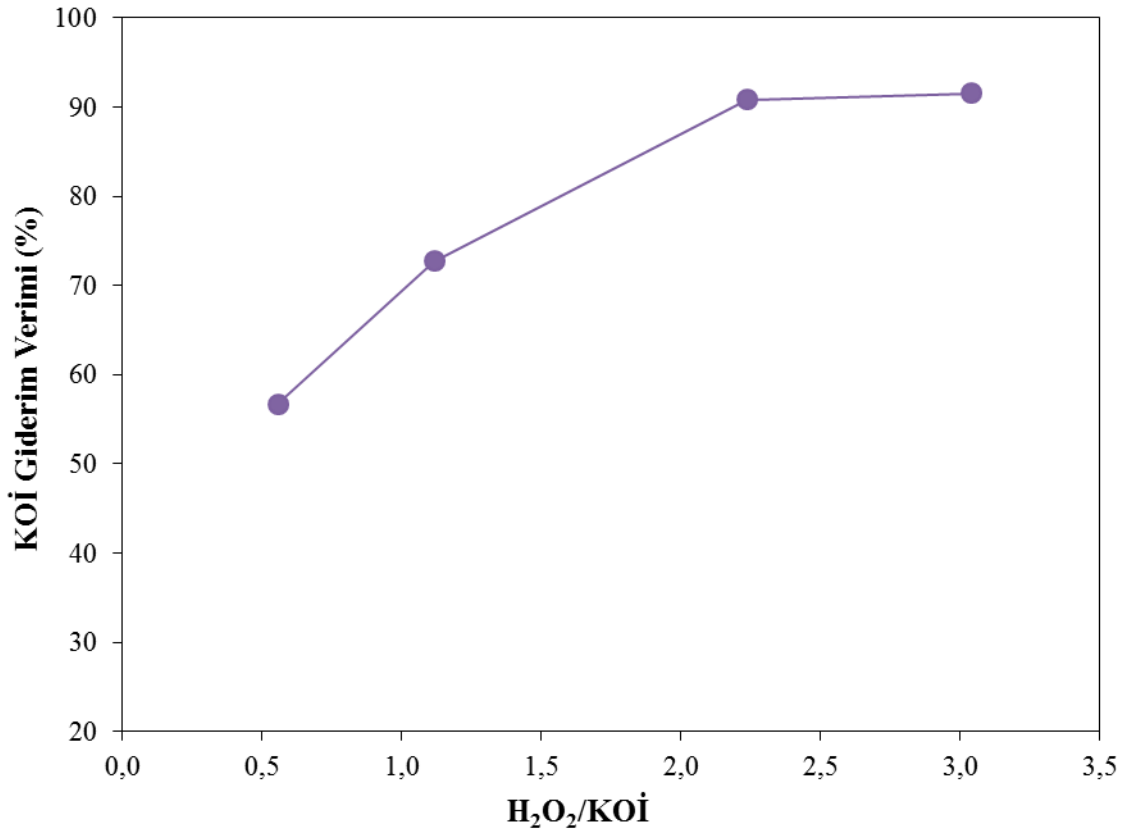
H₂O₂ konsantrasyonuna bağlı olarak TOK giderimleri ise Şekil 4.5’de verilmektedir. TOK giderimleri incelendiğinde artan H₂O₂ konsantrasyonu ile ilk 15 dakika sonunda

%29,2, %32,8, %34,2 ve %37,4 TOK giderimi elde edilmiştir. 180 dakika sonunda ise %37,5, %47,3, %77,4 ve %79,8 TOK giderimi sağlanmıştır. H_2O_2 konsantrasyonu 17,5 ve 23,8 g/L'de 180 dakika sonunda TOK konsantrasyonları sırasıyla 461 ve 412 mg/L'dir.



Şekil 4.5. Farklı H_2O_2 dozajının TOK giderimine etkisi (TOK=2041 mg/L, pH=3, Fe^{2+} =2 g/L, T=23°C)

Literatürde Fenton oksidasyonunda atıksuların ihtiyaç duyduğu H_2O_2 miktarı ile KOİ arasındaki oran 2,12 olarak verilmiştir (Bautista *et al.* 2007; Altıkat 2012). Yapılan dozlamalar sonucunda H_2O_2 /KOİ oranı sırasıyla 0,56, 1,12, 2,24 ve 3,04 olarak hesaplanmış olup H_2O_2 /KOİ oranına bağlı olarak 180 dakika sonunda KOİ giderimleri Şekil 4.6'da verilmiştir.



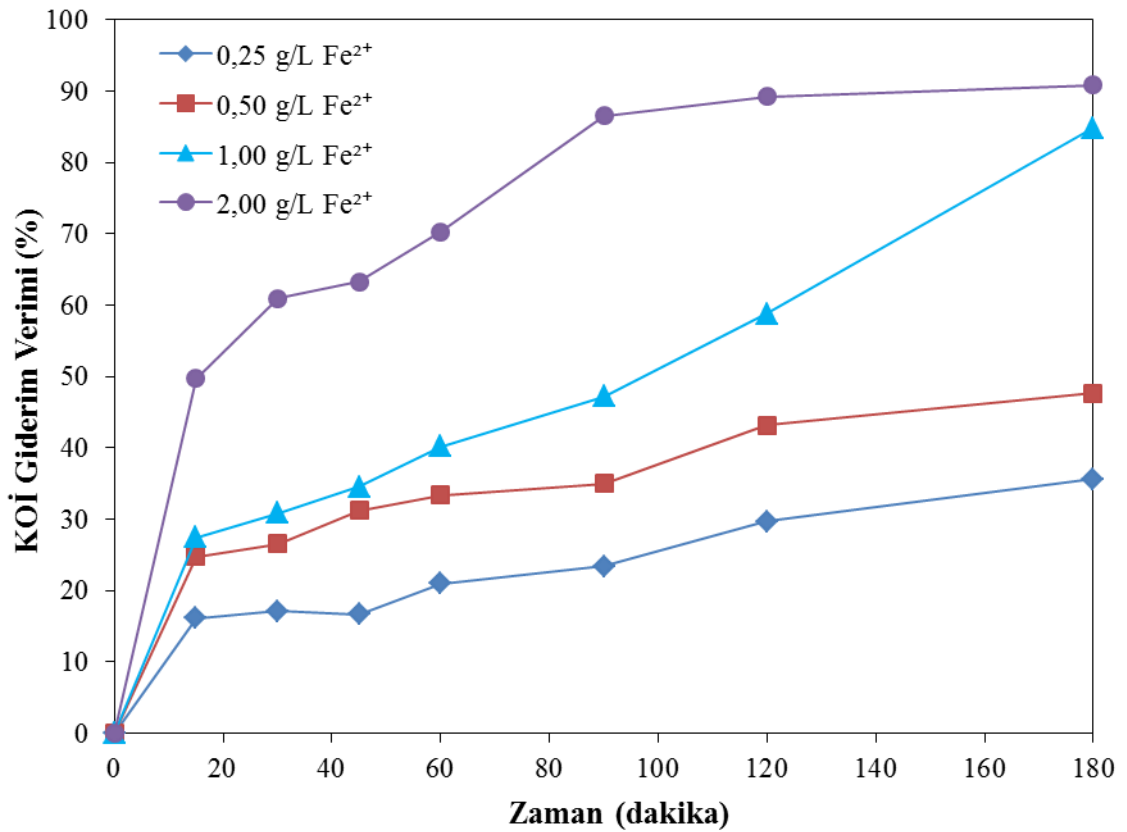
Şekil 4.6. H₂O₂/KOİ oranına bağlı olarak KOİ giderimi (KOİ=7826 mg/L, pH=3, Fe²⁺=2 g/L, T=23°C)

H₂O₂/KOİ oranına bağlı olarak KOİ giderim verimleri %56,7 ile %91,5 arasında değişmektedir. Optimum H₂O₂ konsantrasyonunda ise H₂O₂/KOİ oranı 2,24 olarak hesaplanmış olup literatürde verilen 2,12 değerine çok yakındır. H₂O₂/KOİ oranının artması ile KOİ gideriminde ki artış [•]OH radikallerinin üretiminden kaynaklanmaktadır.

4.1.4. Fe²⁺ dozajının etkisi

Fe²⁺ Fenton reaksiyonlarında büyük rol oynadığı bilinmektedir. Reaksiyonunun hassasiyeti H₂O₂'den çok Fe²⁺ dozuna bağlıdır (Arslan 2000). Fe²⁺ dozajının KOİ giderim verimine olan etkisini belirlemek amacıyla 0,25 ile 2 g/L Fe²⁺ arasında değişen konsantrasyonlarda, sabit H₂O₂ konsantrasyonunda, sabit pH ve sıcaklıkta fenton prosesi uygulanmış olup elde edilen sonuçlar Şekil 4.7'de verilmiştir. 180 dakika süren

deneyler sonucunda KOİ giderim verimi Fe^{2+} dozajına bağı olarak %35,6-90,8 arasında değişmektedir. Fenton oksidasyonu ile yüksek KOİ içeriğine sahip (90 g/L) ilaç sanayi atıksularının arıtımında optimum Fe^{2+} ve H_2O_2 konsantrasyonunu belirlemek amacıyla yaptıkları çalışmada 4 g/L Fe^{2+} en iyi KOİ giderimini sağlayacağını bulmuştur (Keriş 2008).

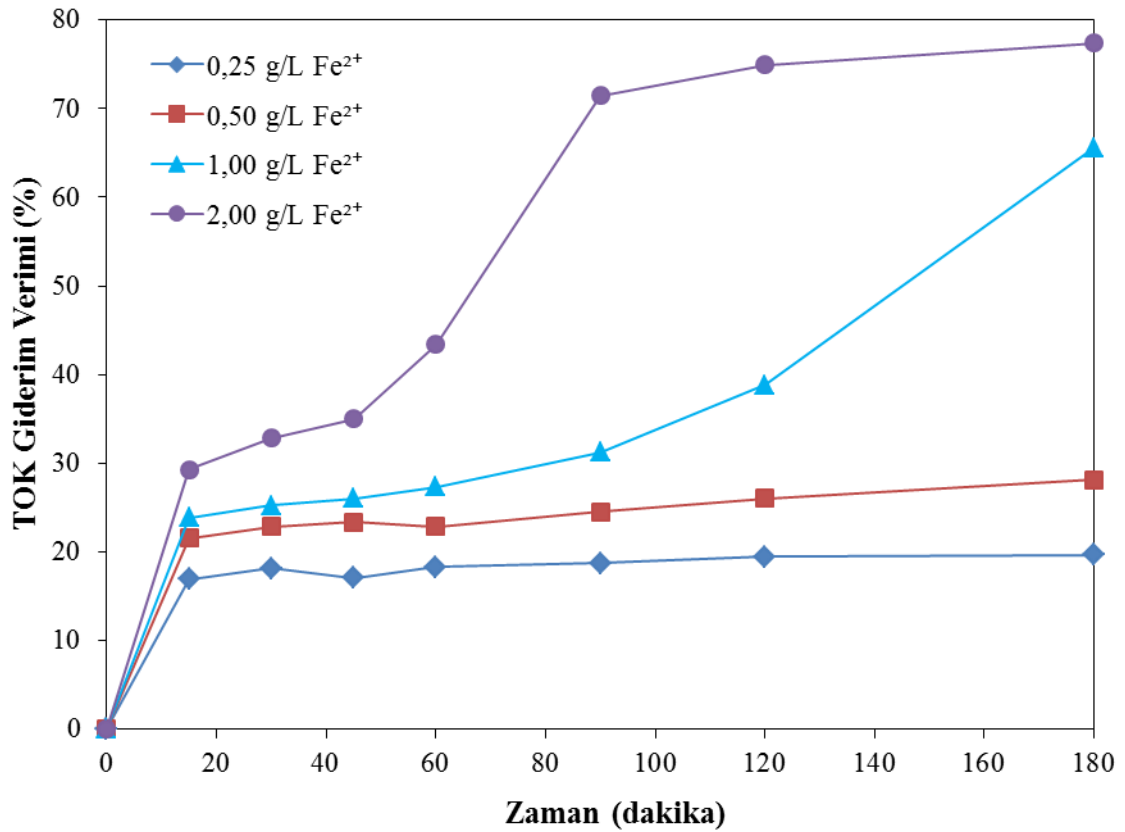


Şekil 4.7. Fe^{2+} dozajının KOİ giderimine etkisi ($T=23^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}_2=17,5$ g/L, $\text{pH}=3$, $\text{KOİ}=7826$ mg/L)

Fe^{2+} konsantrasyonu 1 g/L'de KOİ giderimi %84,9 olarak belirlenmiş olup 2 g/L'ye çıkarıldığında ise KOİ giderimi 60'ıncı dakikada %70,3, 90'ıncı dakika'da %86,5, 180'inci dakikada %90,8 olarak belirlenmiştir.

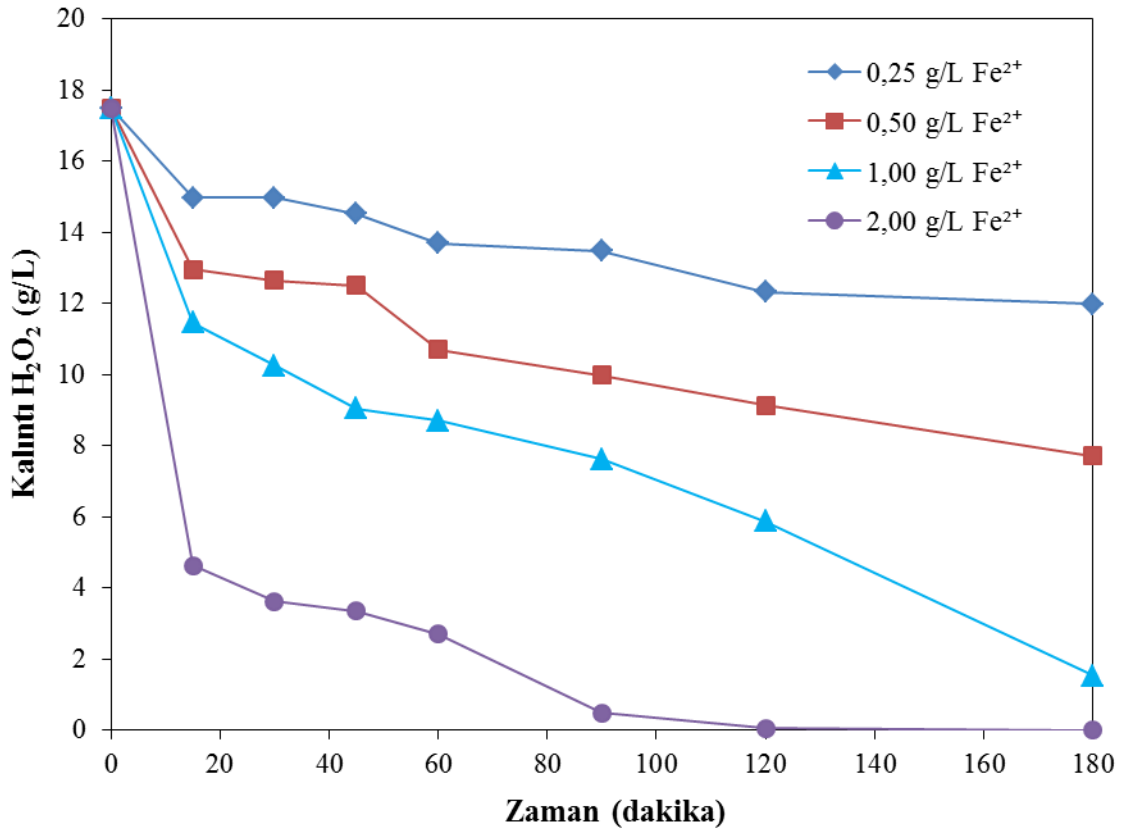
Fe^{2+} konsantrasyonunun TOK giderimine olan etkisi ise Şekil 4.8'de verilmiştir. Fe^{2+} konsantrasyonu 0,25 g/L'de TOK giderimi 15 dakika sonunda %16,9 olup 180 dakika

boyunca çok az bir değişim gözlenmiştir. Fe^{2+} konsantrasyonunun 0,5 g/L'ye çıkarılmasıyla 15 dakika sonunda %21,5 TOK giderimi olup 180 dakika sonunda %28,1'e çıkmıştır. Fe^{2+} konsantrasyonu 1 g/L olduğunda ise 15 dakika sonunda %23,8 iken 90 dakika sonunda %31,2, 120 dakika sonunda %38,9 ve son olarak 180 dakika sonunda %65,6'ya ulaşmıştır. En yüksek Fe^{2+} konsantrasyonunda (2 g/L) ise 15 dakika sonunda %29,3 iken 90'ıncı dakikada %71,5 TOK giderimi elde edilmiştir. 180 dakika sonunda ise TOK giderim verimi %77,4 olmuştur.



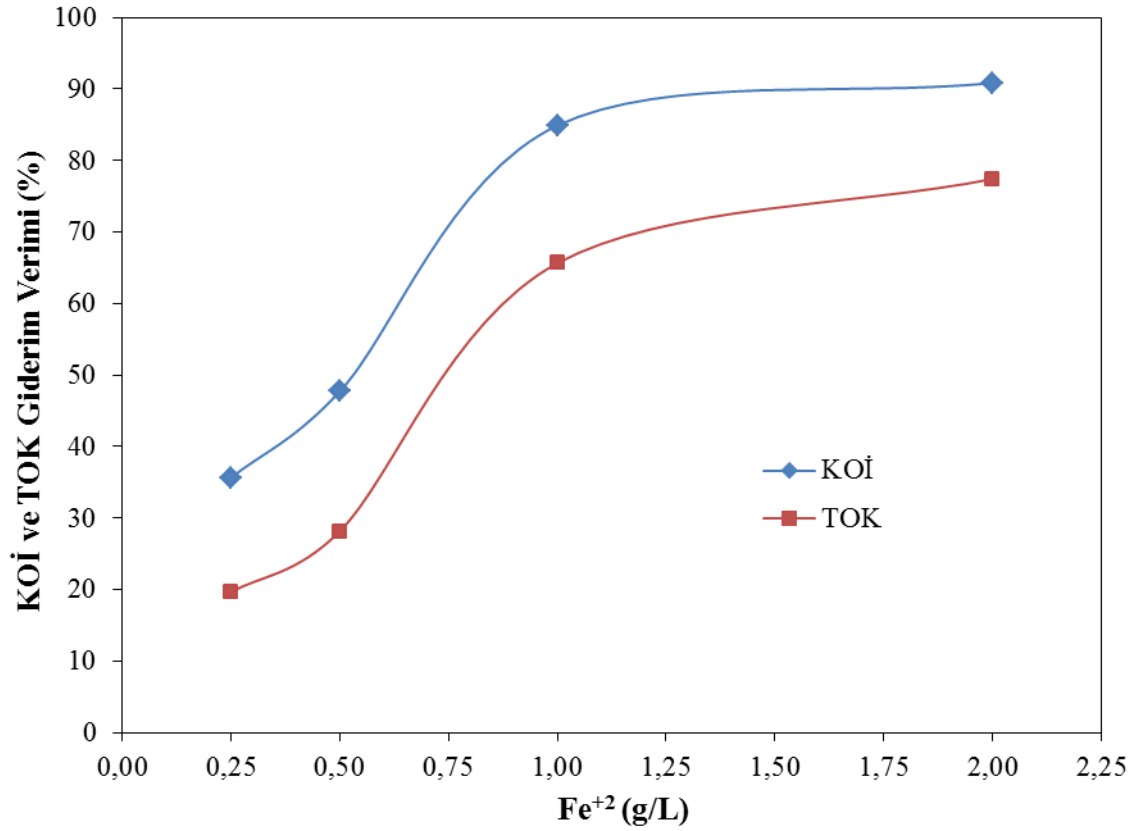
Şekil 4.8. Fe^{2+} dozajının TOK giderimine etkisi ($T=23^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}_2=17,5$ g/L, $\text{pH}=3$, $\text{TOK}=2041$ mg/L)

Farklı Fe^{2+} dozajlarında reaktör içerisinde kalıntı H_2O_2 miktarlarının zamanla değişimi ise Şekil 4.9'da verilmiştir. Fe^{2+} konsantrasyonu 0,25, 0,5 ve 1 g/L'de reaktör içerisinde kalıntı H_2O_2 miktarı 180 dakika sonunda sırasıyla 12, 7,7 ve 1,5 g/L'ye kadar düşmüştür. Ancak Fe^{2+} konsantrasyonu 2 g/L'de kalıntı H_2O_2 olup tespit edilememiştir.



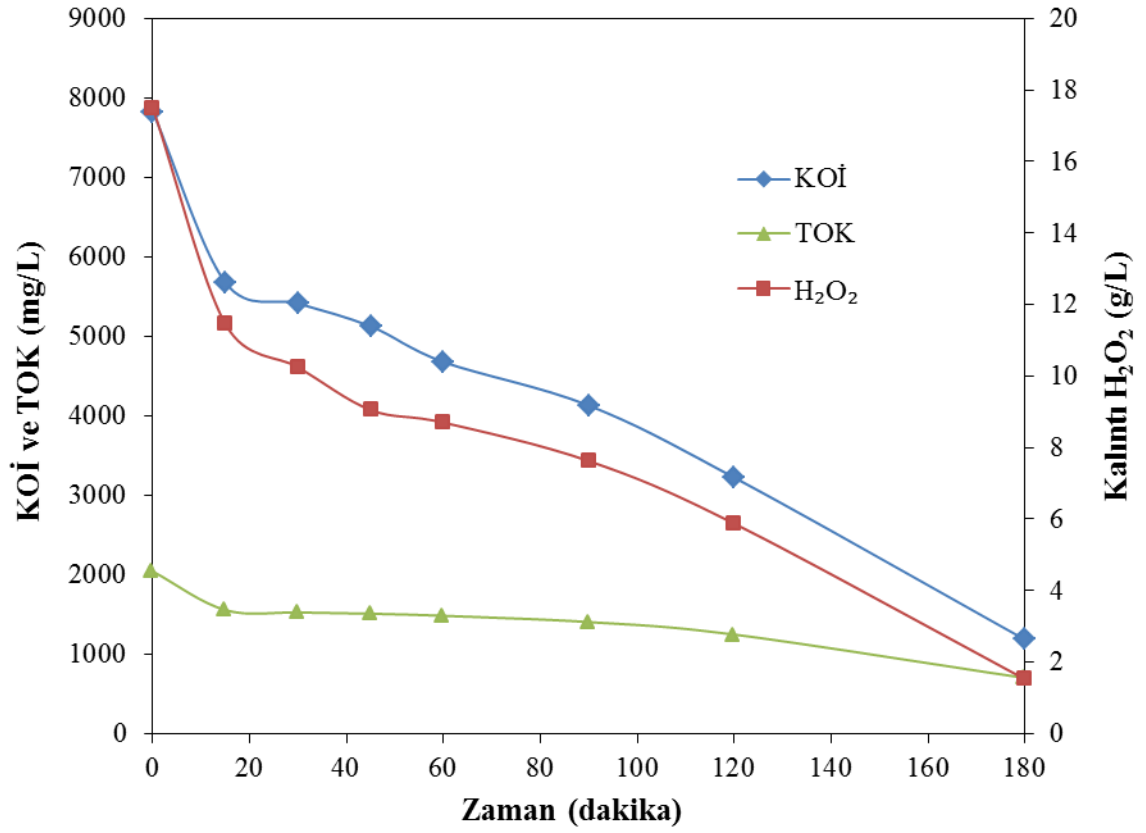
Şekil 4.9. Farklı Fe²⁺ dozajlarında kalıntı H₂O₂ miktarlarının zamanla değişimi (T=23°C, H₂O₂=17,5 g/L, pH=3, TOK=2041 mg/L, KOİ=7826 mg/L)

Reaksiyon süresi sonunda KOİ ve TOK giderimleri Şekil 4.10'da gösterilmektedir. Şekil 4.10 incelendiğinde çözelti içinde Fe²⁺ iyonu konsantrasyonunu arttırarak KOİ gideriminin arttığını göstermektedir. Eşitlik 2.1'de verilen reaksiyona göre Fe²⁺ konsantrasyonunun artışı ile [•]OH radikallerinin üretimi artar bunun sonucu olarak da oksidasyon hızı artar. Optimum Fe²⁺ konsantrasyonu 1 g/L olarak seçilmiştir. Bu demir dozajında KOİ ve TOK giderimleri sırasıyla %84,9 ve %65,6 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.10. Fe²⁺ dozajının KOİ ve TOK giderimine etkisi (T=23°C, H₂O₂=17,5 g/L, pH=3, TOK=2041 mg/L, KOİ=7826 mg/L)

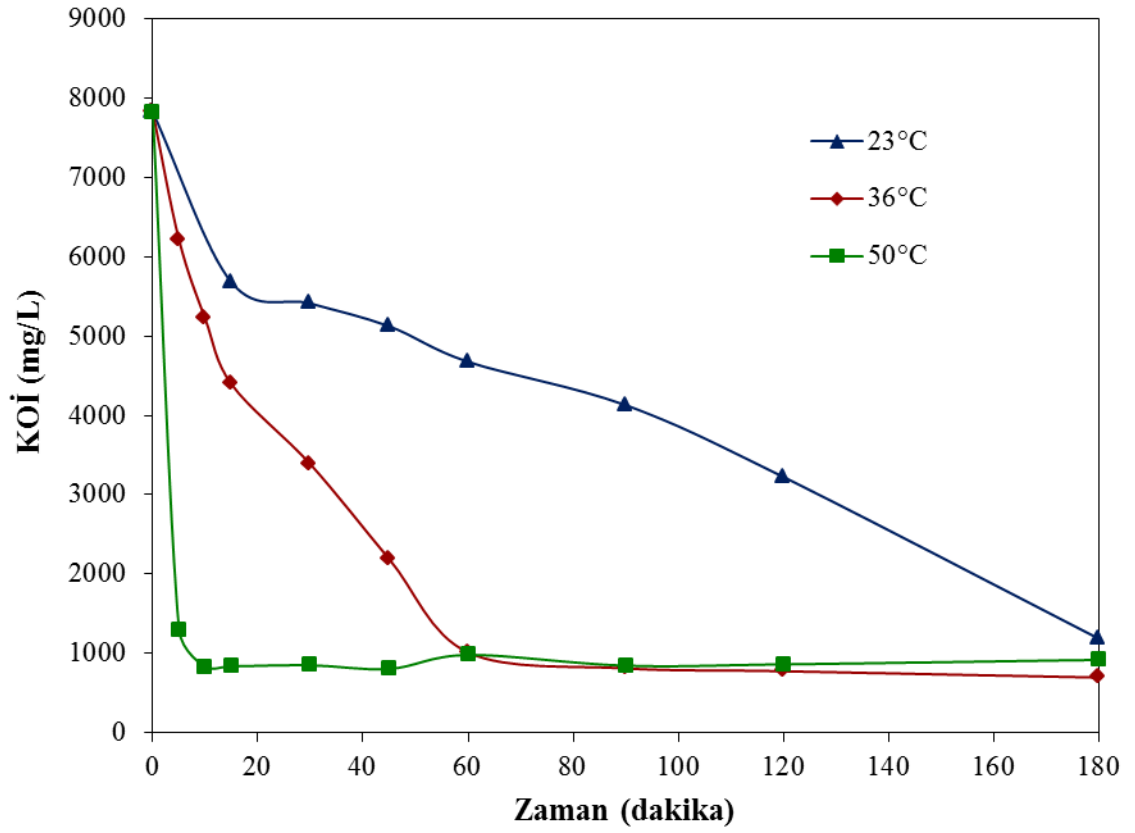
Şekil 4.10 yardımıyla birim KOİ giderimine karşılık tüketilen H₂O₂ miktarı hesaplanabilir. Bu tüketim reaksiyon süresi boyunca değişebilir. Reaksiyon süresi sonunda (180 dakika) 1 gram KOİ giderimi için 2,41 gram H₂O₂ tüketilmiştir. Bu değer teorik olarak ihtiyaç duyulan H₂O₂/KOİ oranının 1,13 katıdır. Optimum demir dozajında (1 g/L) KOİ ve TOK giderimi ile H₂O₂'nin zamanla değişimi ise Şekil 4.11'de verilmiştir. Burada Fe²⁺/H₂O₂ oranı ağırlıkça %5,7'dir. Fenton oksidasyonu ile atıksu arıtımında literatürde Fe²⁺/H₂O₂ oranı için geniş bir aralık önerilmektedir. Fe²⁺/H₂O₂ oranı, 2,4-diklorofenol giderimi için %15 (Tang and Huang 1996), kağıt hamuru atıksularının arıtıldığı bir çalışmada %0,6 (Perez *et al.* 2002), fenol içeren atıksuların arıtımında %50 (Eisenhauer 1964) ve kozmetik atıksuyunun arıtımında ise %3,8 olarak verilmiştir (Bautista *et al.* 2007).



Şekil 4.11. Optimum H₂O₂ dozajında KOİ TOK ve H₂O₂'nin değişimi (KOİ=7826 mg/L, TOK=2041 mg/L, H₂O₂=17,5 g/L, Fe²⁺=1 g/L, pH=3, T=23°C).

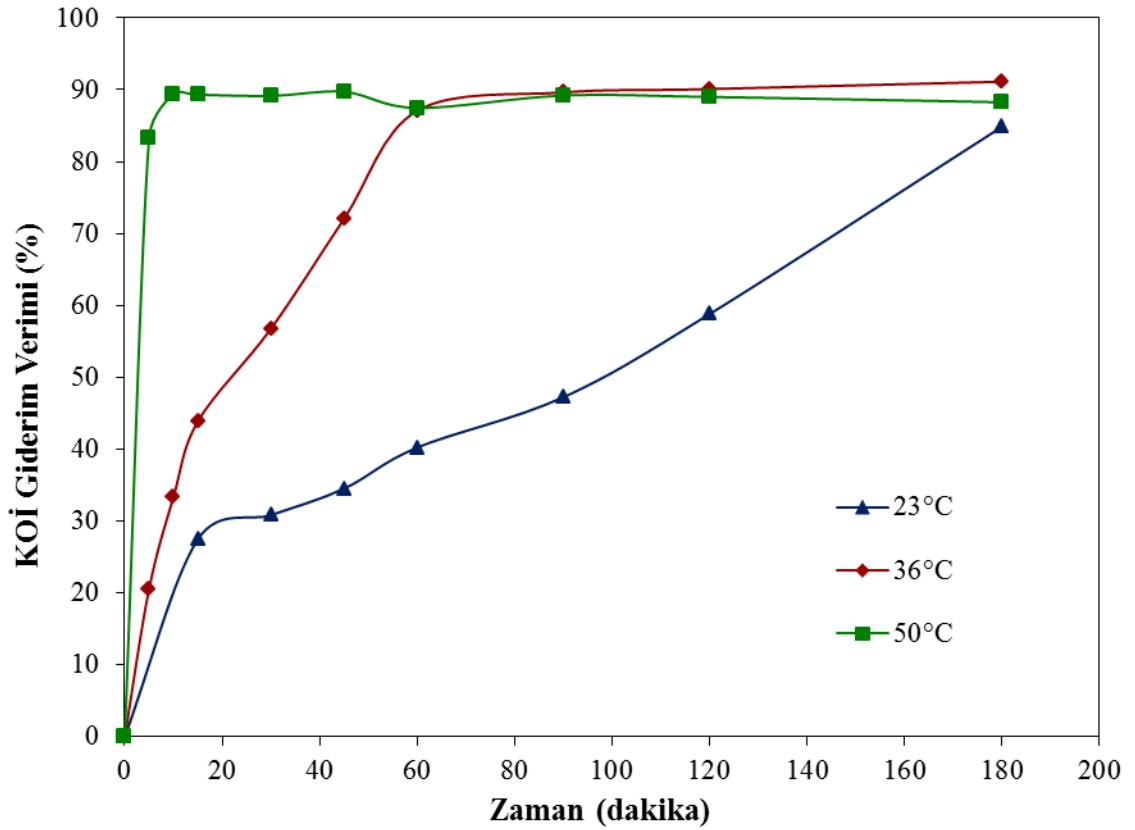
4.1.5. Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın etkisini belirlemek için bu deney serisinde 23-50°C aralığında çalışılmıştır. pH, Fe²⁺ ve H₂O₂ konsantrasyonları sabit tutularak KOİ değişimleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.12 ve 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.12. Farklı sıcaklıkların KOİ'nin zamanla değişimi (KOİ=7826 mg/L, pH=3, Fe^{2+} =1 g/L, H_2O_2 =17,5 g/L)

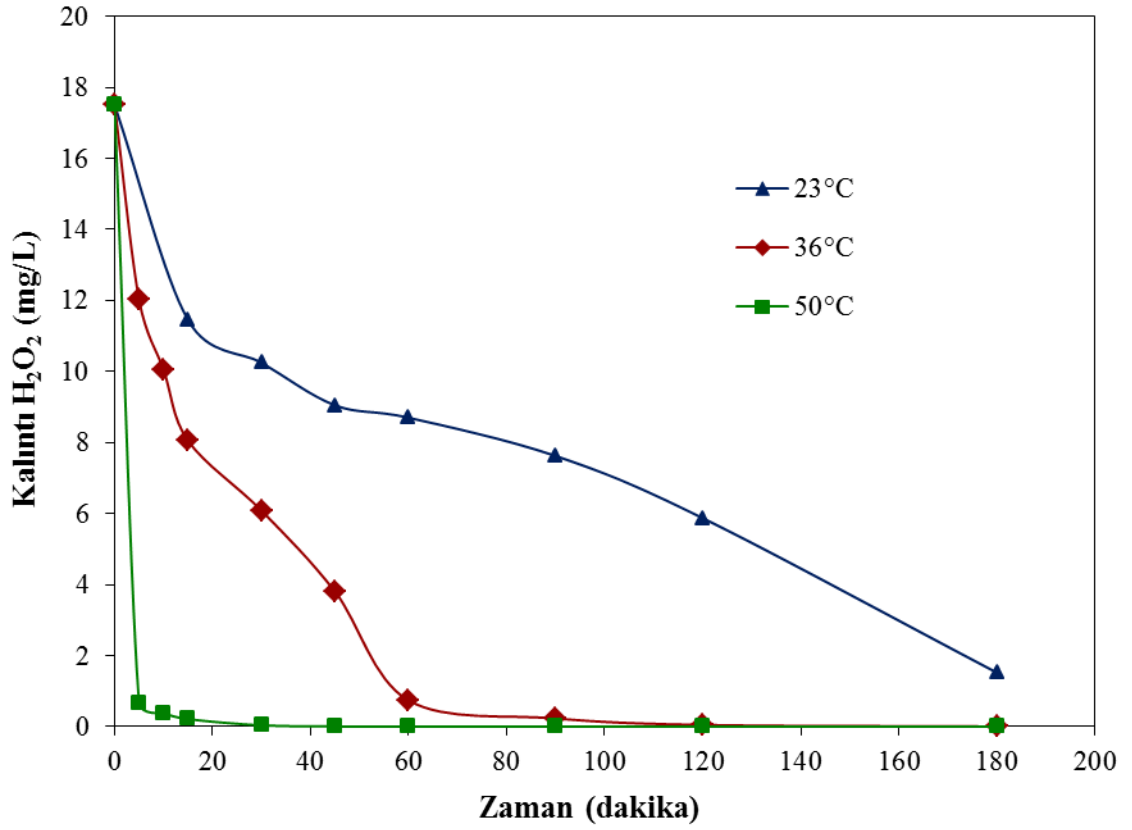
Şekil 4.12 incelendiğinde 180 dakika sonunda çıkış KOİ değeri 23°C'de 1184 mg/L, 36°C'de 695 mg/L ve son olarak 50°C'de 918 mg/L olarak bulunmuştur. 50°C'de buharlaşma meydana geldiğinden dolayı çıkış KOİ değeri 36°C'ye göre yüksek çıkmıştır. 23°C'de reaksiyon tamamlanmamış olup 36°C'de 60'ıncı dakikada, 50°C'de ise 10'uncu dakikada reaksiyon tamamlanmıştır.



Şekil 4.13. Farklı sıcaklıkların KOİ giderimine etkisi (KOİ=7826 mg/L, pH=3, $Fe^{2+}=1$ g/L, $H_2O_2=17,5$ g/L)

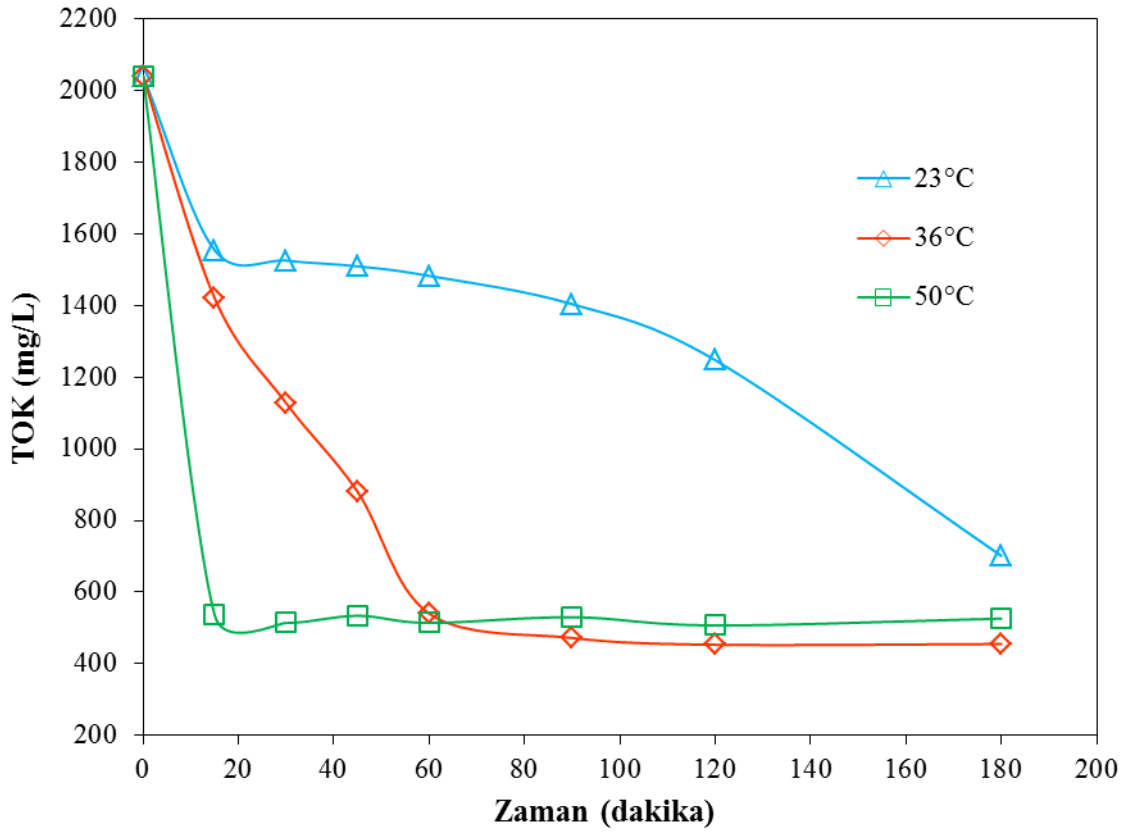
Yapılan denemelerde 23°C’de 180 dakika sonunda KOİ giderimi %84,9 olarak belirlenmiştir. Sıcaklık 36°C’ye çıkarıldığında ise KOİ giderimi 60’ıncı dakikada %87,1 iken 180’inci dakikada %91,1 olarak bulunmuştur. 36°C’de Fenton prosesi ile giderilebilecek organik maddenin neredeyse tamamı 60’ıncı dakikada giderilmiştir. Sıcaklık 50°C’ye çıkarıldığında ise 5’inci dakikada KOİ giderimi %83,4 iken 10’uncu dakikada %89,4, 180’inci dakika sonunda ise KOİ giderimi %88,3’tür. 180 dakika sonunda KOİ gideriminde ki düşüşün sebebi olarak yüksek sıcaklıkta meydana gelen buharlaşmadan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kalıntı H_2O_2 konsantrasyonlarının değişimi ise Şekil 4.14’de verilmiş olup 50°C’de 5 dakikada 36°C’de ise 60 dakikada ilave edilen H_2O_2 %95’i tükenmektedir. Ancak 23°C’de 180 dakika sonunda 1,5 g/L H_2O_2 kalmakta olup bu değer ilave edilen H_2O_2 ’nin %91,4’üne karşılık gelmektedir.



Şekil 4.14. Farklı sıcaklıklarda kalıntı H_2O_2 konsantrasyonlarının değişimi (KOİ=7826 mg/L, pH=3, Fe^{2+} =1 g/L, H_2O_2 =17,5 g/L)

TOK konsantrasyonlarının değişimi ise Şekil 4.15’de verilmiştir. 180 dakika sonunda TOK konsantrasyonları 23, 36 ve 50°C’de sırasıyla 702, 455 ve 526 mg/L olarak bulunmuştur. 50°C’de 15 dakikada 36°C’de ise 60 dakikada TOK giderimleri kararlı hale ulaşmıştır. Ancak 23°C’de 180 dakika sonunda reaksiyonun tamamlanmadığı söylenebilir.



Şekil 4.15. Farklı sıcaklıklarda zamanla TOK değişimi (TOK=2041 mg/L, pH=3, Fe^{2+} =1 g/L, H_2O_2 =17,5 g/L)

4.1.6. Sıcaklığa bağlı olarak KOİ giderim kinetiği

Endüstriyel atıksuların karmaşık doğası nedeniyle fenton oksidasyonu ile bir kinetik analiz çıkarmak kolay değildir. Ancak bu durumda, KOİ gibi organik maddeyi temsil eden bir parametreye göre kinetik çalışma yapmak mümkündür (Lucas and Peres 2009). Bu amaçla farklı sıcaklıklar için Şekil 4.12’de 180 dakika boyunca KOİ değişimleri verilen atıksuyun birinci derece (Eşitlik 4.1), yalancı birinci derece (Eşitlik 4.2) ve ikinci derece (Eşitlik 4.3) reaksiyon kinetikleri incelenmiştir. Kinetik parametreler hesaplanırken kinetik eşitliğin derecesine göre lineer hale getirilen grafiklerin eğimleri hesaplanmıştır. Her bir reaksiyon kinetiği için hesaplanan kinetik parametreler ve yarılanma ömürleri Çizelge 4.3’te verilmiştir.

$$\ln C = \ln C_o - k_1 t \quad (4.1)$$

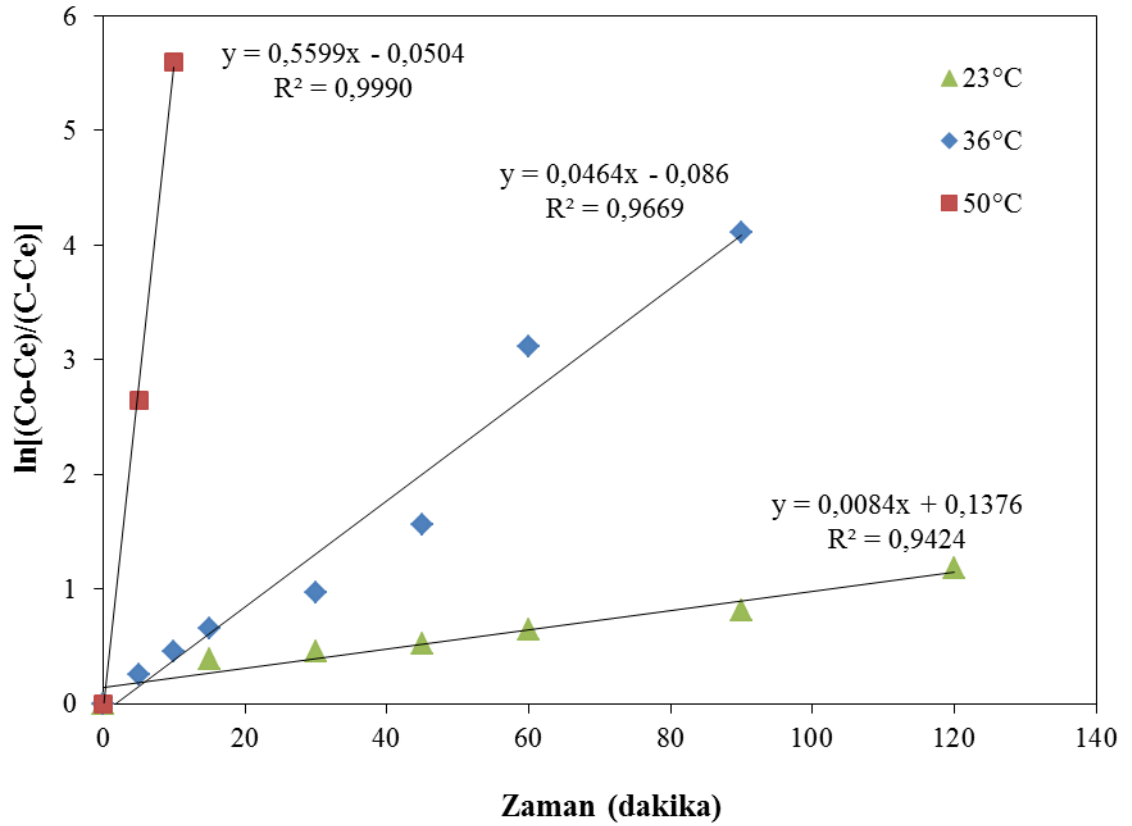
$$\ln(C - C_e) = \ln(C_o - C_e) - k_1 t \quad (4.2)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_o} + k_2 t \quad (4.3)$$

Çizelge 4.3. Fenton oksidasyonu ile KOİ giderimi için kinetik sabitler

Sıcaklık (°K)	1.derece Kinetik model			Yalancı 1.derece Kinetik model			2.derece Kinetik model (*1000)		
	k ₁ (1/dak.)	t _{1/2} (dak.)	R ²	k ₁ ' (1/dak.)	t _{1/2} (dak.)	R ²	k ₂ (L/mg.dak)	t _{1/2} (dak.)	R ²
296	0,0063	110,0	0,9299	0,0084	82,5	0,9424	0,0013	98,3	0,9543
309	0,0262	26,5	0,9603	0,0464	14,9	0,9669	0,0129	9,9	0,9298
323	0,2244	3,1	0,8931	0,5599	1,2	0,9990	0,1077	1,2	0,9881

Çizelge 4.3'te kinetik parametreler incelendiğinde birinci derece, yalancı birinci derece ve ikinci derece kinetik için ortalama R² değerleri sırasıyla 0,9278, 0,9694 ve 0,9574 olarak hesaplanmıştır. Tüm sıcaklıklarda yalancı birinci derece kinetiğe ait ortalama R² değeri diğerlerinden daha yüksektir. Bu değerler göz önüne alındığında kozmetik atıksuyunun fenton oksidasyonu ile gideriminde yalancı birinci derece reaksiyon kinetiğine uyduğu söylenebilir. Şekil 4.16'da farklı sıcaklıklar için lineer hale getirilmiş yalancı birinci derece kinetik gösterilmektedir.



Şekil 4.16. Farklı sıcaklıklarda lineer hale getirilmiş yalancı birinci dereceden kinetik

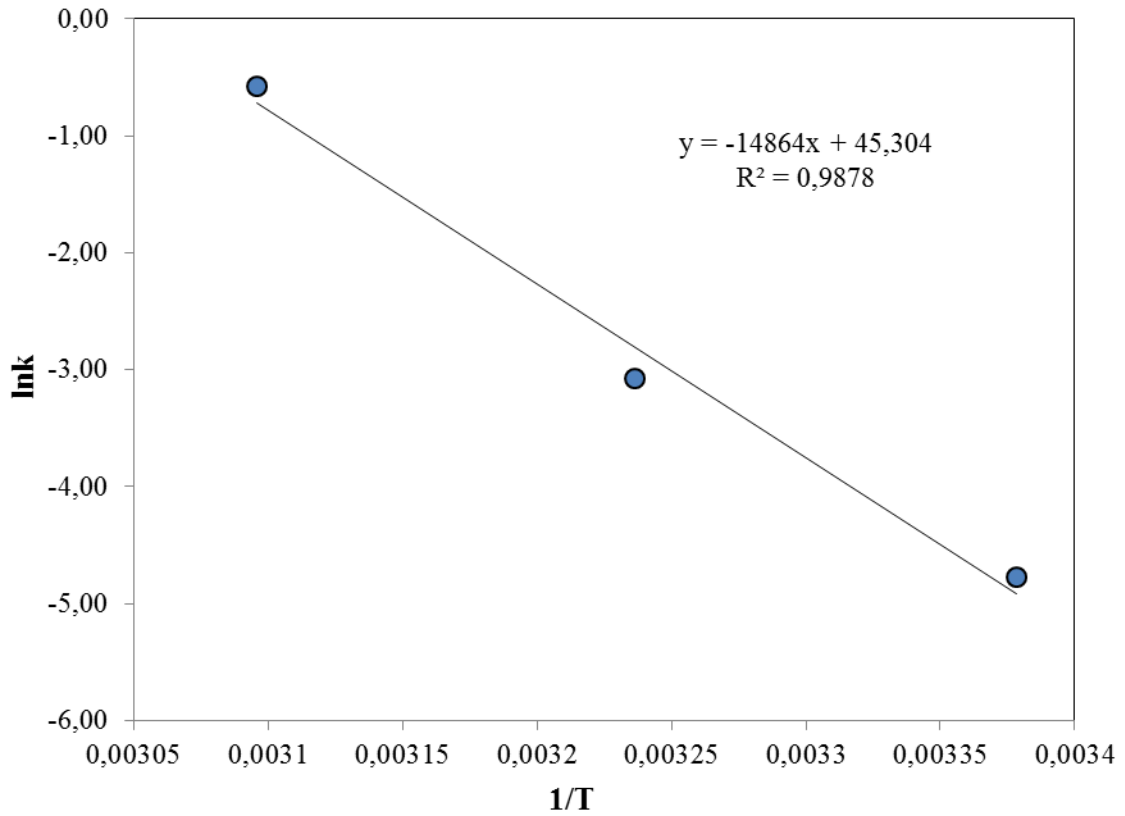
Arrhenius denklemi (Eşitlik 4.4) reaksiyon sıcaklığı ve spesifik reaksiyon hızı (k) arasındaki ilişkiyi gösterir.

$$\ln k = \ln A_o - \frac{E_a}{RT} \quad (4.4)$$

Arrhenius denkleminde $1/T$ 'ye karşı $\ln k$ grafiği çizilirse (Şekil 4.17) E_a (aktivasyon enerjisi) ve A_o (ön üstel faktör/frekans faktörü/moleküllerin birbirine çarpma hızı) parametreleri hesaplanabilir. Bu denklemde R ideal gaz sabiti ($8,314 \text{ J/mol}^\circ\text{K}$) ve T mutlak sıcaklığı ($^\circ\text{K}$) göstermektedir. Aktivasyon enerjisi bir reaksiyonun başlayabilmesi için bileşenlerin sahip olmaları gereken en düşük enerji olarak tanımlanır. Şekil 4.17 yardımıyla E_a $123,6 \text{ kJ/mol}$, A_o ise $4,73 \times 10^{19} \text{ dak}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Reaksiyonların E_a değerleri genelde $40\text{-}250 \text{ kJ/mol}$ arasında olup bu değer

ne kadar büyükse reaksiyonun o derece yavaş gerçekleştiği belirtilmektedir (Türk 1999). Sıcaklık ile reaksiyon hızının değişimi aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilir.

$$k = 4,73 \times 10^{19} \exp \left[-\frac{14864 \text{ K}}{T} \right] \quad (4.5)$$



Şekil 4.17. Yalancı birinci dereceden kinetiği Arrhenius grafiği

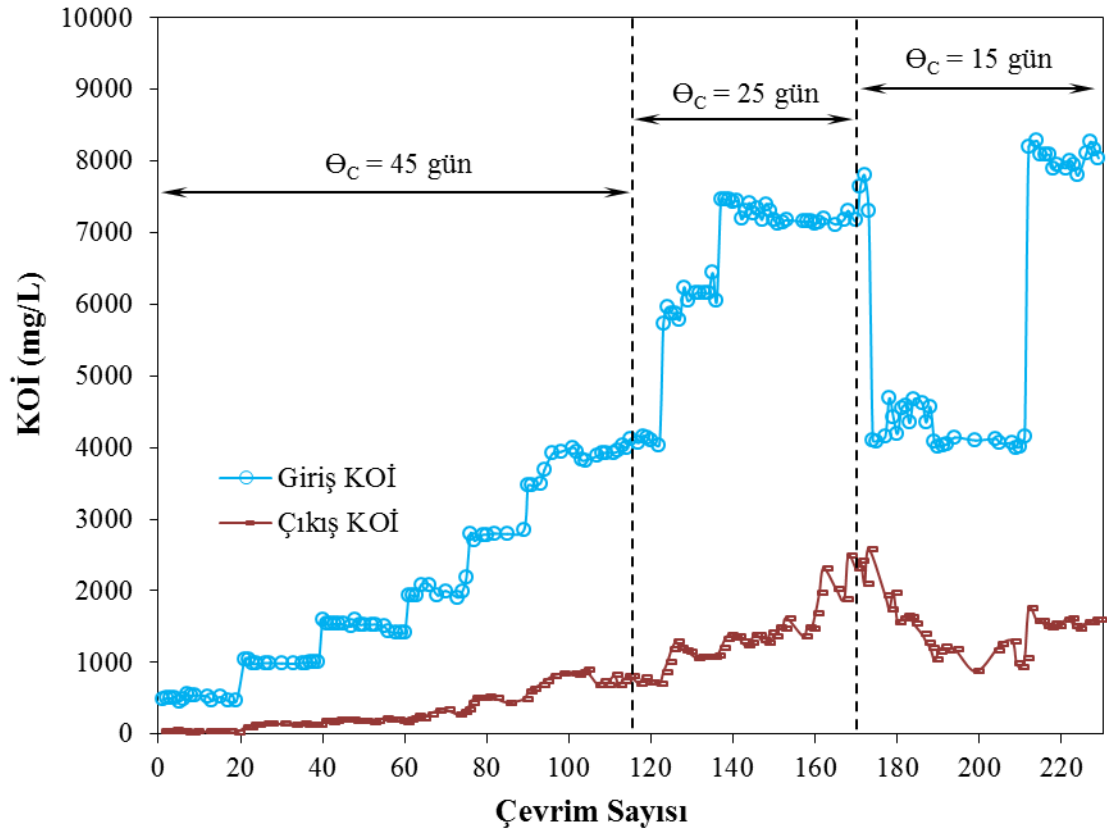
4.2. AKR'de Anoksik Arıtım Deneyleri

Denitrifikasyon prosesinin yürümesini sağlamak için elektron alıcı olarak sodyum nitrat kullanılmıştır. Sarfaraz *et al.* (2003) yaptığı çalışmada anoksik ardışık kesikli reaktörde fenolik atıksuların arıtımında $KOİ/NO_3-N$ oranı 3,4:1 olarak verilmiştir. Literatür çalışmalarına göre bu oran seçilerek deneyler sürdürülmüştür.

Denemeler süresince AKR’de karıştırma hızı 100 rpm, sıcaklık 30°C’de sabit tutulmuştur. Biyolojik arıtım çalışmaları yürütülürken herhangi bir pH ayarlaması yapılmamıştır. Ayrıca tüm çevrimlerde çökelme süresi 2,5 saat ve boşaltma süresi 0,5 saat olarak uygulanmıştır.

4.2.1. Giriş konsantrasyonunun etkisi

Ardışık kesikli reaktörde giriş KOİ konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla kozmetik atıksuyu çeşme suyu ile seyreltilerek reaktöre beslenmiştir. Doldurma süresi 2 saat, reaksiyon süresi 19 saat, çökelme süresi 2,5 saat ve son olarak boşaltma süresi 0,5 saat olacak şekilde AKR sistemi devreye alınmıştır. Bu işletme evresinde AKR’de 1 çevrim 24 saat’e karşılık gelmektedir. Anoksik arıtmada giriş KOİ değerleri 480-8270 mg/L arasında, çıkış KOİ konsantrasyonu ise 20-2583 mg/L arasında değişmekte olup elde edilen sonuçlar Şekil 4.18’de verilmiştir.



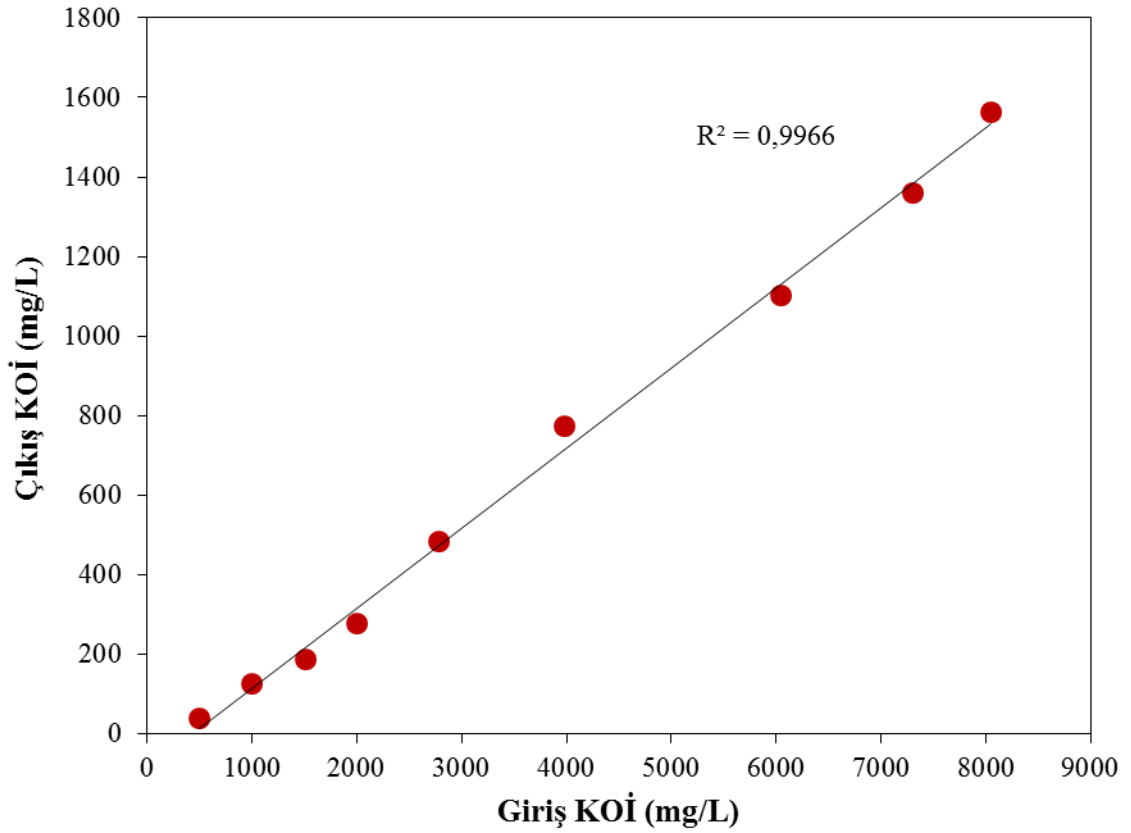
Şekil 4.18. Farklı giriş KOİ konsantrasyonunun AKR'de giderim performansı ($t_D=2$ saat, $t_R=19$ saat)

İlk 20 çevrim boyunca sistem giriş KOİ konsantrasyonu ortalama 500 mg/L'de işletilmiş olup ortalama çıkış KOİ konsantrasyonu 39 mg/L olarak hesaplanmıştır. Daha sonra ki 20 çevrim boyunca giriş KOİ konsantrasyonu arttırılarak ortalama 1000 mg/L'ye çıkarılmıştır. Bu işletme evresinde çıkış KOİ konsantrasyonu ortalama 125 mg/L'ye çıkmıştır. Sonrasında giriş KOİ konsantrasyonu arttırılarak 8270 mg/L'ye kadar çıkarılarak çıkış konsantrasyonlarının değişimi incelenmiştir. AKR sisteminde, 160'ıncı çevrimden sonra çıkış KOİ konsantrasyonları artmaya başlamış ve bu yüzden giriş konsantrasyonu düşürülmüştür. Çıkış konsantrasyonunun artmasının sebebi olarak bu dönem gelen atıksuyun farklı karakterizasyona sahip olduğu ve mikroorganizmalara toksik etki yaptığı düşünülmektedir. Bu dönem gelen atıksu sisteme 155'inci çevrimde beslenmeye başlanmıştır. Giriş KOİ konsantrasyonu arttıkça çıkış KOİ konsantrasyonunun da arttığı görülmekte olup elde edilen ortalama sonuçlar Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Farklı giriş KOİ konsantrasyonu ile çıkış KOİ konsantrasyonunun değişimi

Ortalama Giriş KOİ (mg/L)	Ortalama Çıkış KOİ (mg/L)	Çevrim Sayısı
500	39	20
1000	125	20
1510	187	21
1997	276	15
2786	484	14
3984	772	27
6049	1102	14
7311	1359	17
8054	1564	18

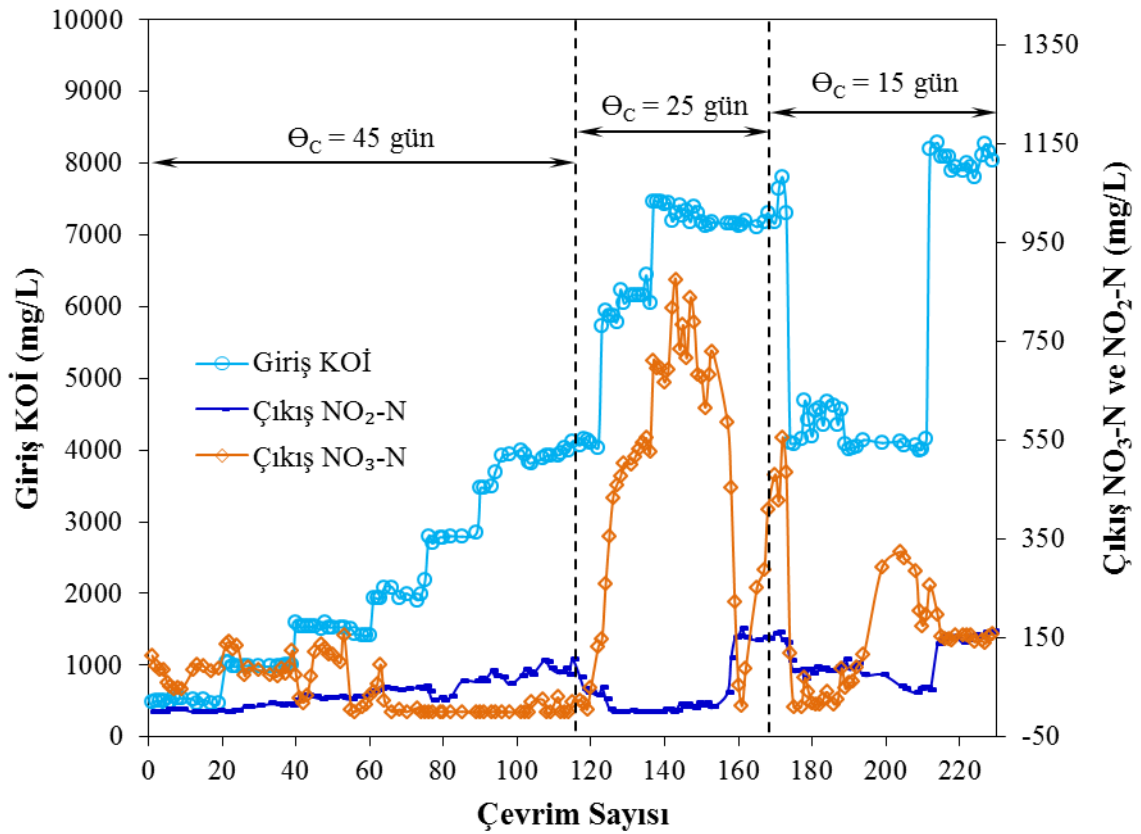
Ortalama giriş KOİ değeri ile ortalama çıkış KOİ değerlerinin karşılaştırılması ise Şekil 4.19’da verilmiştir. Çıkış KOİ konsantrasyonu ile giriş KOİ konsantrasyonu arasında lineer bir ilişki olduğu Şekil 4.19’dan anlaşılmaktadır. Ancak daha yüksek KOİ konsantrasyonlarında bu ilişki bozulabilir.



Şekil 4.19. Ortalama giriş KOİ konsantrasyonuna bağlı olarak ortalama çıkış KOİ konsantrasyonlarının değişimi

Giriş KOİ konsantrasyonu arttıkça sisteme verilen $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonu da artmaktadır. KOİ/ $\text{NO}_3\text{-N}$ oranı 3,4 alındığından sisteme verilen $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonu giriş KOİ konsantrasyonuna bağlı olarak 147-2370 mg/L arasında değişmektedir. Giriş KOİ konsantrasyonuna bağlı olarak $\text{NO}_3\text{-N}$ ve $\text{NO}_2\text{-N}$ konsantrasyonlarının değişimi Şekil 4.20’de verilmektedir. İlk 65 çevrim boyunca çıkış $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonu salınım göstermektedir. Ancak giriş KOİ konsantrasyonunun 2000 mg/L’ye çıkarılmasıyla çıkış $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonu 115’inci çevrime kadar ortalama 3,8 mg/L’nin altında kalmıştır. 115’inci çevrime kadar çıkış $\text{NO}_2\text{-N}$ konsantrasyonu her çevrim de artarak 100 mg/L seviyelerine kadar çıkmıştır. Bu süre zarfında sistem 45 gün’lük çamur yaşında işletilmiştir. Çıkış $\text{NO}_2\text{-N}$ konsantrasyonunun artmasından dolayı çamur yaşı 115’inci çevrimde 25 gün’e düşürülmüştür. Çamur yaşının düşürülmesiyle çıkış $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonu artmaya başlamıştır. Giriş KOİ konsantrasyonu ortalama 6049 mg/L’de çıkış $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonu 540 mg/L

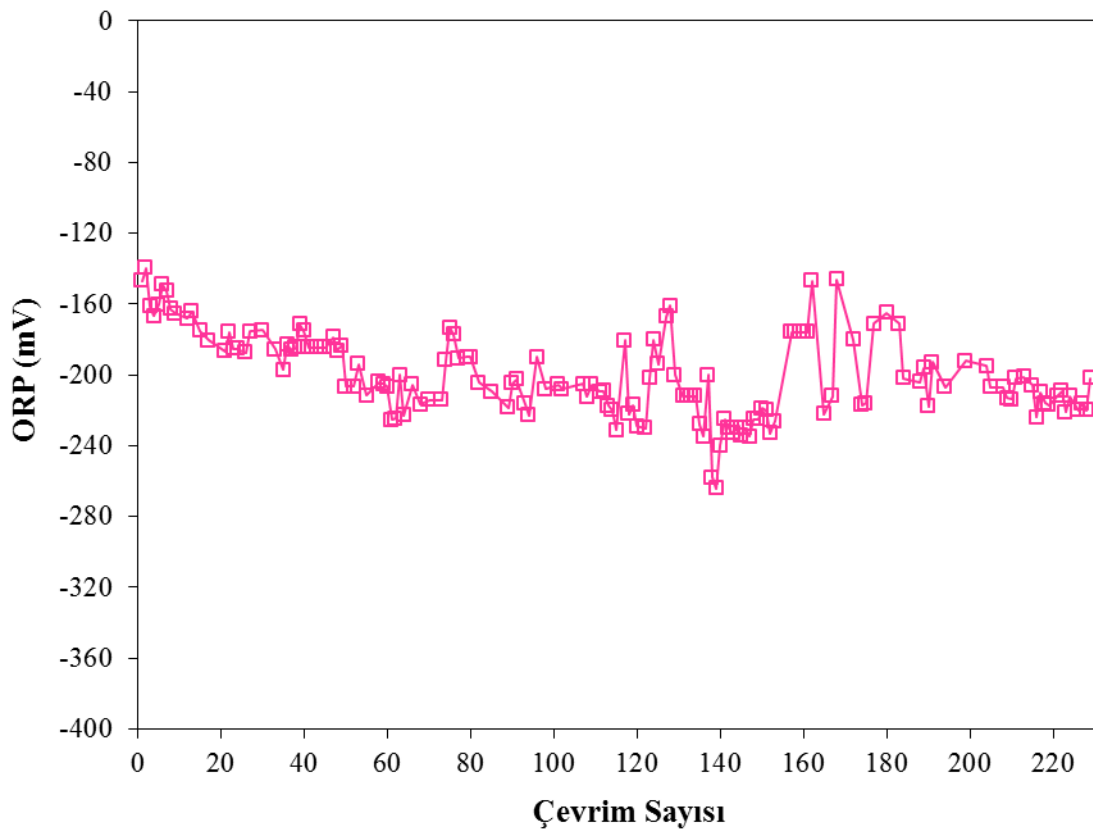
seviyelerine kadar çıkmıştır. Çıkış $\text{NO}_2\text{-N}$ konsantrasyonu da azalarak 155'inci çevrime kadar 20 mg/L'ye kadar düşmüştür. Ancak 155'inci çevrimde sisteme verilen atıksuyun özellikleri değiştiğinden dolayı $\text{NO}_2\text{-N}$ birikimi artmaya başlayarak 160 mg/L'ye kadar çıkmıştır. Son olarak çamur yaşı 15 gün'e düşürülmüş ve $\text{NO}_2\text{-N}$ birikiminin azaltılması çalışılmış ancak sistemde $\text{NO}_2\text{-N}$ birikim devam etmiştir. 212'nci çevrimde giriş KOİ konsantrasyonu 8300 mg/L seviyelerine çıkarılmış ve 230'uncu çevrime kadar bu şartlarda işletilmiştir. Çıkış $\text{NO}_3\text{-N}$ ve $\text{NO}_2\text{-N}$ konsantrasyonları ise yaklaşık 150 mg/L seviyelerindedir.



Şekil 4.20. Giriş KOİ konsantrasyonu ile çıkış $\text{NO}_3\text{-N}$ ve $\text{NO}_2\text{-N}$ konsantrasyonunun değişimi ($t_D=2$ saat, $t_R=19$ saat)

ORP, suyun oksitleme ya da indirgeme açısından hangi sürece maruz kaldığını gösteren önemli bir parametredir. ORP pozitifse ortamın aerobik olduğu, anaerobik ortamda ise negatif değerler aldığı söylenmektedir (Akın ve Uğurlu 2005). Anoksik şartlar altında elektron alıcı olarak nitratin kullanıldığı çalışmalarda ORP değeri çoğunlukla negatif

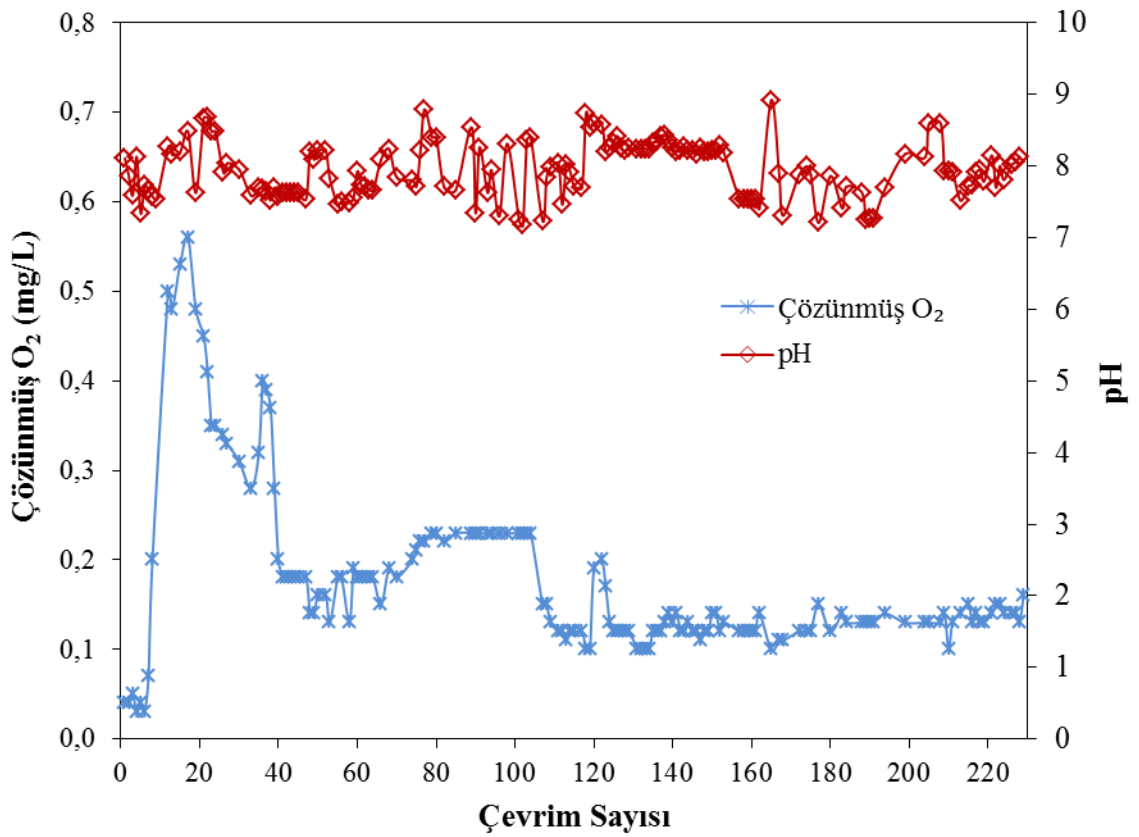
olarak belirtilmiştir. Evsel atıksuyun AKR’de anoksik şartlar altında arıtıldığı bir çalışmada minimum ORP değeri -269 mV olarak bulunmuştur (Manav 2006). AKR sisteminde ORP değerleri 230 çevrim boyunca takip edilmiş negatif değerler aldığı (Şekil 4.21) yani anoksik ortamın sağlandığı görülmektedir. ORP değerleri bu süre zarfında -140 ila -264 mV arasında değiştiği belirlenmiştir. 230 çevrim boyunca ortalama ORP değeri ise -202 mV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.21. AKR sisteminde ORP'nin değişimi ($t_D=2$ saat, $t_R=19$ saat)

AKR’de sisteminde Çözünmüş O_2 ve pH değerleri de takip edilmiş ve elde edilen bulgular Şekil 4.22’de verilmiştir. İlk 8 çevrim’de çözünmüş O_2 sistemden azot gazı geçirilerek sıyrılmıştır. Daha sonraki çevrimlerde azot gazı ile sıyırma yapılmamış bu nedenle çözünmüş O_2 konsantrasyonu 0,56 mg/L’ye kadar artmıştır. Ancak giriş KOİ konsantrasyonu 1500 mg/L seviyelerine çıktığında (40’ıncı çevrimden sonra) çözünmüş

O₂ konsantrasyonu azalarak 0,25 mg/L'nin altına düşmüştür. 230 çevrim boyunca sistemde ortalama çözülmüş O₂ konsantrasyonu ise 0,17 mg/L olarak hesaplanmıştır. Düşük ve yüksek pH değeri NO₃-N giderim hızını yani organik madde giderimini düşürebilir (Rittmann and McCarty 2001; Gerardi 2003). Şekil 4.22'de görüldüğü üzere 230 çevrim boyunca AKR sisteminde pH değerleri 7,2-8,9 arasında değişmektedir. Ortalama pH değeri ise 7,95 olarak hesaplanmıştır.

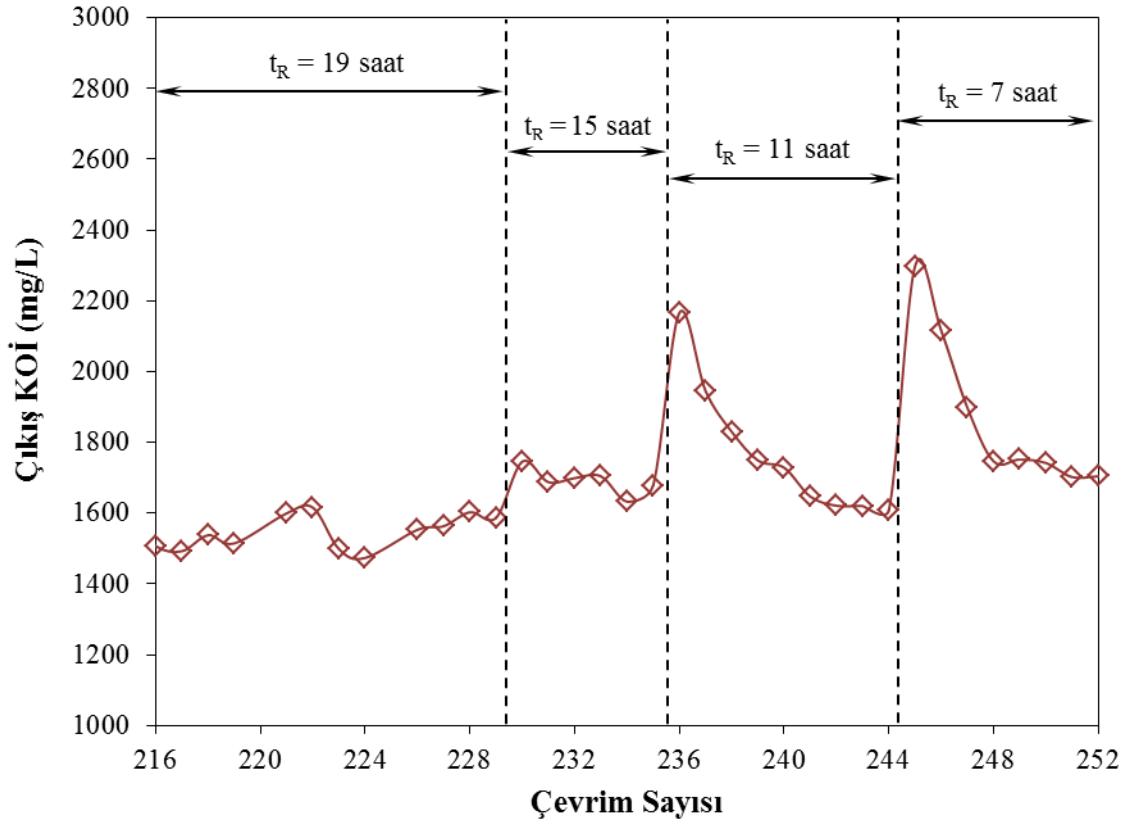


Şekil 4.22. AKR sisteminde Çözülmüş O₂ ve pH'nin değişimi ($t_D=2$ saat, $t_R=19$ saat)

4.2.2. Reaksiyon süresinin etkisi

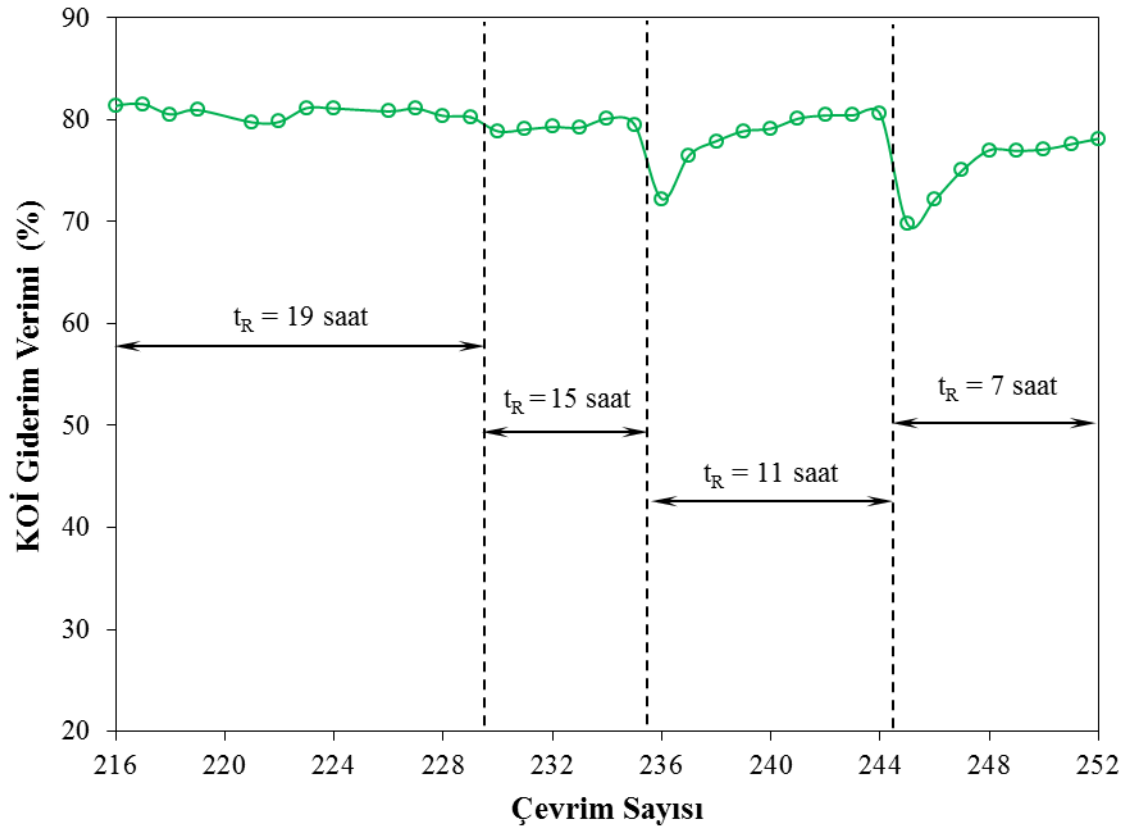
AKR'lerin işletilmesin de önemli fazlardan biri olan reaksiyon süresinin etkisini belirlemek amacıyla 19, 15, 11 ve 7 saatlik dört farklı reaksiyon süresi denenmiş ve KOİ giderimine olan etkisi araştırılmıştır. Şekil 4.23'de reaksiyon süresine bağlı olarak

çıkış KOİ değerlerinin değişimi, Şekil 4.24'de ise KOİ giderimine olan etkisi verilmiştir.



Şekil 4.23. Reaksiyon süresinin çıkış KOİ konsantrasyonuna etkisi (Giriş KOİ=7940±343 mg/L, t_D =2 saat, Θ_C =15 gün)

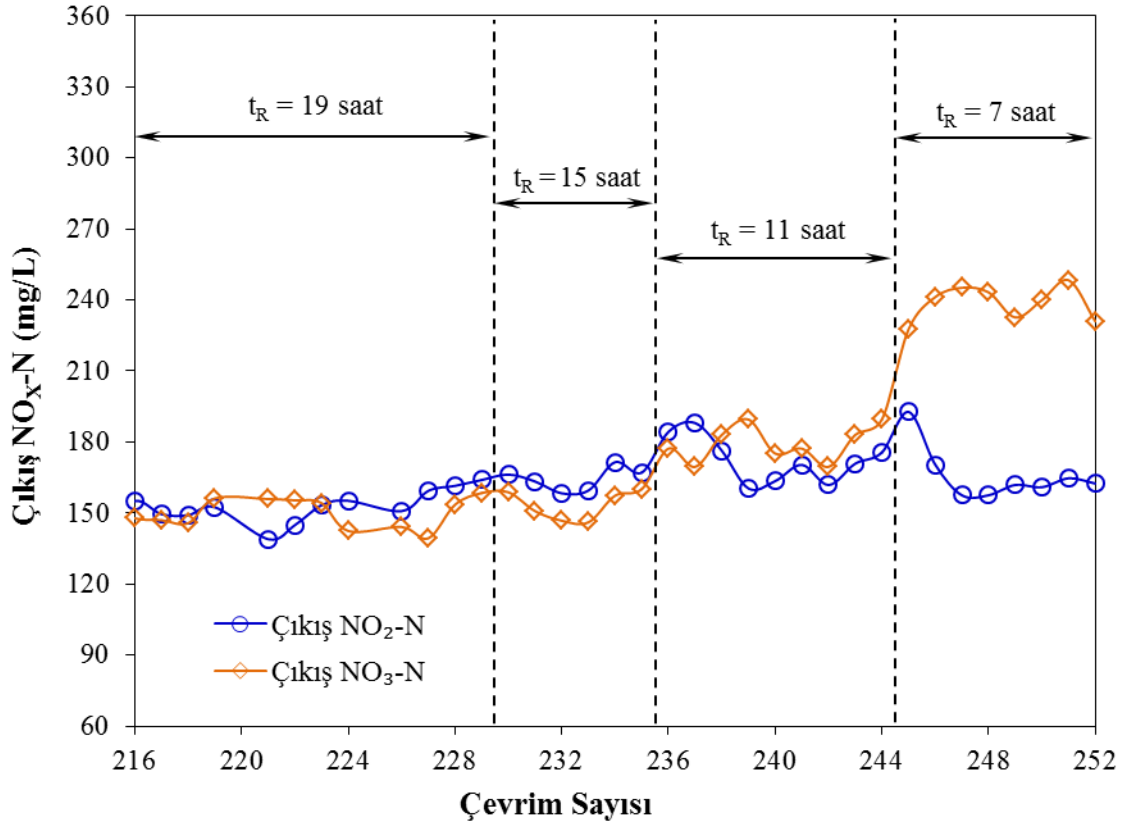
Şekil 4.23'de reaksiyon süresilerine bağlı olarak her bir çevrim için çıkış KOİ konsantrasyonlarının değişimi görülmekte olup 19 saatlik reaksiyon süresinde ortalama çıkış KOİ konsantrasyonu 1550 mg/L'dir. Reaksiyon süresinin 15 saate düşürülmesiyle çıkış KOİ konsantrasyonu'da artarak ortalama 1690 mg/L'ye çıkmıştır. Ancak reaksiyon süresinin 11 saate düşürülmesiyle çıkış KOİ konsantrasyonu ilk çevrim sonunda artarak 2166 mg/L'ye çıkmıştır. Her bir çevrim sonunda çıkış KOİ konsantrasyonu azalarak 1620 mg/L'de kararlı hale gelmiştir. Son olarak 7 saatlik reaksiyon süresi için deneyler yapılmış ve ilk çevrim sonunda KOİ konsantrasyonu artarak 2298 mg/L'ye çıkmıştır. Sonraki çevrimleri sonunda çıkış KOİ konsantrasyonu azalarak 1700 mg/L'de kararlı hale gelmiştir.



Şekil 4.24. Reaksiyon süresinin KOİ giderimine etkisi (Giriş KOİ=7940±343 mg/L, t_D =2 saat, Θ_C =15 gün)

Reaksiyon süresinin 19 saatten 15 saate azaltılmasıyla KOİ giderimi etkin bir değişim gözlenmemiştir. 19 ve 15 saatlik reaksiyon sürelerinde sistemin ortalama KOİ giderimi %80,3'tür. Ancak reaksiyon süresinin 11 saate düşürülmesiyle ilk çevrim sonunda KOİ giderimi %72,2'ye düşmüştür. Sonraki çevrimlerde KOİ giderimi artarak %80,5'e kadar çıkmıştır. Reaksiyon süresinin 7 saate düşürülmesiyle KOİ giderimi ilk çevrim sonunda %69,8'e düşmüş ve sonraki çevrimlerde artarak %78,2'ye ulaşmıştır.

Reaksiyon süresinin kademeli olarak azaltılması ile çıkış $\text{NO}_3\text{-N}$ ve $\text{NO}_2\text{-N}$ konsantrasyonlarının değişimi ise Şekil 4.25'de verilmiştir. 19, 15, 11 ve 7 saatlik reaksiyon süresi boyunca çıkış $\text{NO}_2\text{-N}$ konsantrasyonu sırasıyla ortalama 152, 164, 172 ve 166 mg/L'dir.

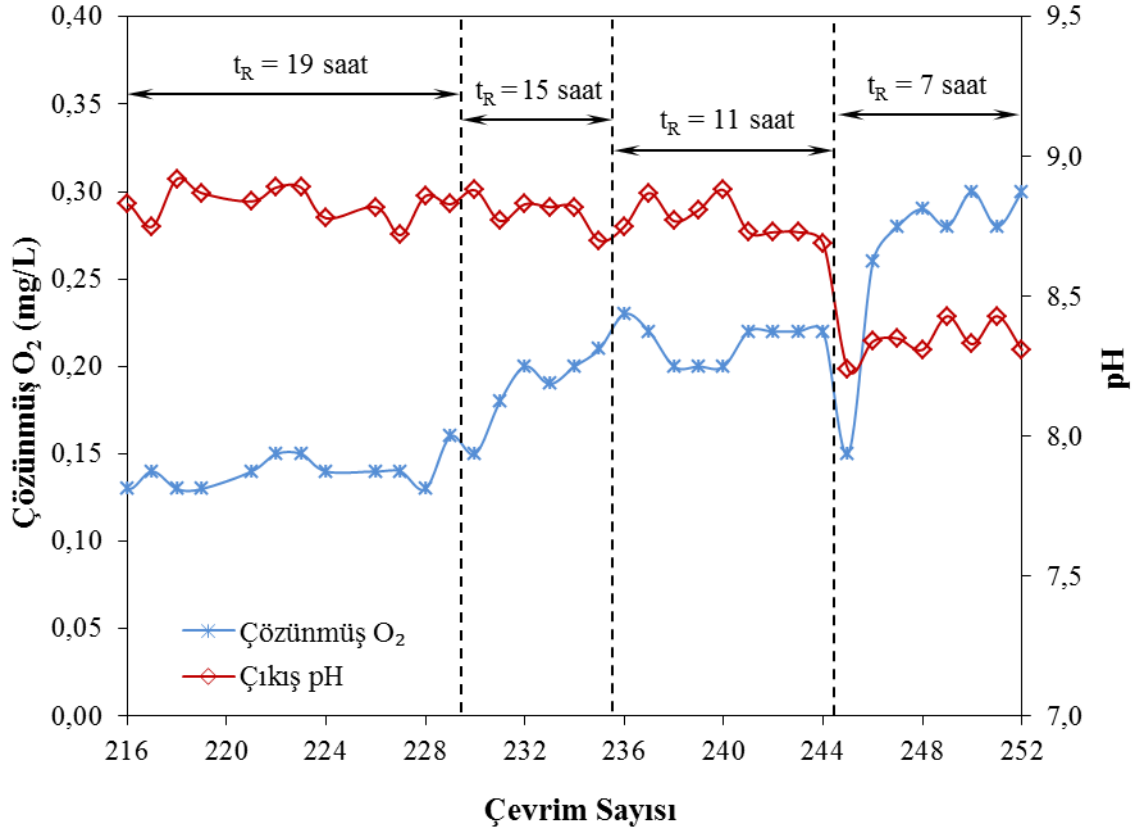


Şekil 4.25. Reaksiyon süresi ile çıkış NO₃-N ve NO₂-N konsantrasyonunun değişimi (Giriş KOİ=7940±343 mg/L, t_D=2 saat, Θ_C=15 gün)

Her bir reaksiyon süresi (19, 15, 11 ve 7 saat) boyunca giriş NO₃-N konsantrasyonu 2306 mg/L olup çıkış NO₃-N konsantrasyonu ise 19 ve 15 saatlik reaksiyon süresince ortalama 151 mg/L'dir. Reaksiyon süresinin 11 saate düşürülmesiyle çıkış NO₃-N konsantrasyonu ortalama 179 mg/L olarak bulunmuştur. Son olarak reaksiyon süresinin 7 saate düşürülmesiyle çıkış NO₃-N konsantrasyonu artarak 250 mg/L seviyelerine kadar çıkmıştır. NO₃-N giderimleri ise 19 ve 15 saatlik reaksiyon sürelerinde eşit olup ortalama %93,4, 11 saatlik reaksiyon süresinde %92,2 ve 7 saatlik reaksiyon süresinde %89,7 olarak bulunmuştur.

Farklı reaksiyon süreleri boyunca çıkış pH, reaktör ORP ve çözünmüş oksijen değerleri de incelenmiştir. En düşük reaksiyon süresinde (7 saat) çıkış pH değerinin kısmen düştüğü ve reaktör çözünmüş oksijen konsantrasyonunun arttığı Şekil 4.26'da

görülmektedir. Ayrıca reaktör ORP değerleri de takip edilmiş olup -172 ila -233 mV arasında olduğu tespit edilmiştir.

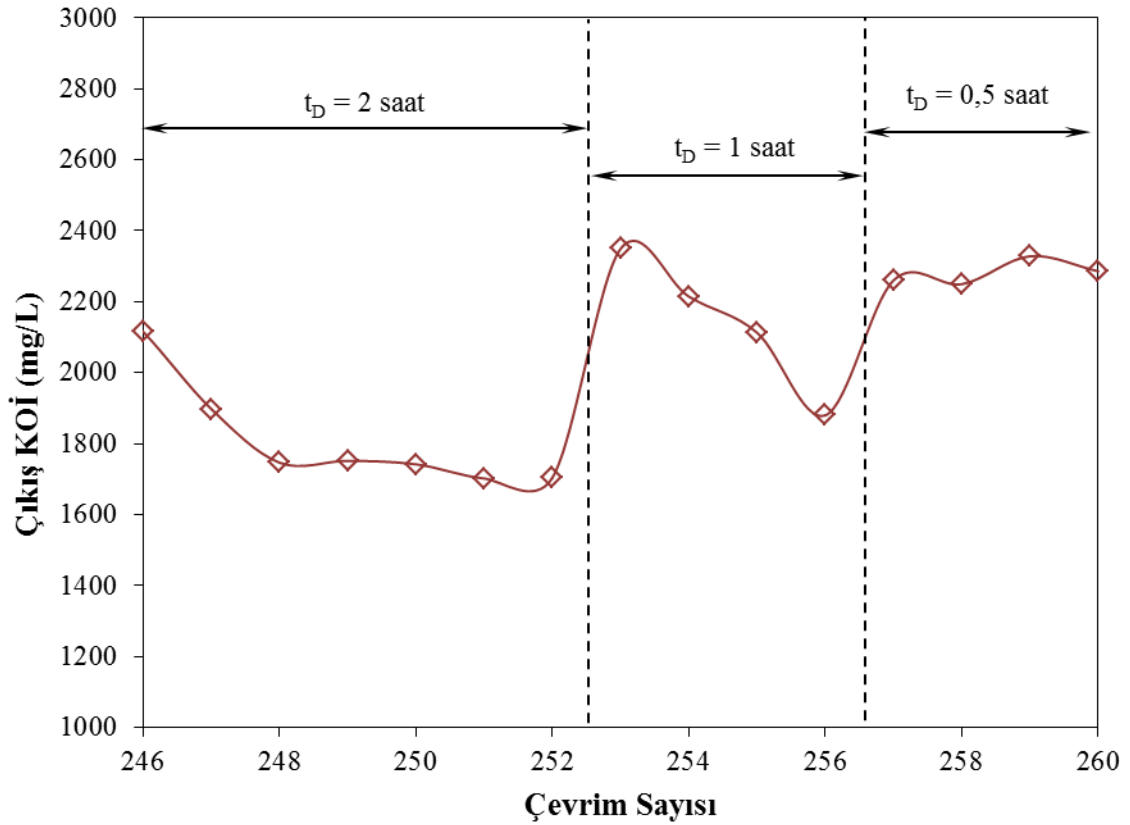


Şekil 4.26. Çıkış pH ve reaktör çözünmüş O₂ konsantrasyonunun değişimi (Giriş KOİ=7940±343 mg/L, t_D=2 saat, Θ_C=15 gün)

AKR sisteminde reaksiyon süresinin 19, 15, 11 ve 7 saate düşürülmesiyle çözünmüş O₂ konsantrasyonu 0,13 mg/L'den 0,30 mg/L'ye kadar artmıştır. 19, 15 ve 11 saatlik reaksiyon sürelerinde ortalama pH 8,81 iken reaksiyon süresinin 7 saate düşürülmesiyle ortalama pH değeri 8,34 mg/L'ye düşmektedir. En düşük reaksiyon süresinde (7 saat) en yüksek çözünmüş O₂ konsantrasyonu ve en düşük pH değerleri görülmektedir.

4.2.3. Doldurma süresinin etkisi

AKR sisteminin özelliklerinden biri de kesikli besleme sayesinde sisteme verilen bileşiklerin seyrelmesi ve mikroorganizmaların aktivitesi üzerine substratın toksik etkilerini azaltmaktır. Bu amaçla 7 saatlik reaksiyon süresinde 2, 1 ve 0,5 saatlik doldurma süresinin AKR sisteminin performansını ne derecede etkilediği araştırılmış ve elde edilen bulgular Şekil 4.27’de verilmiştir.

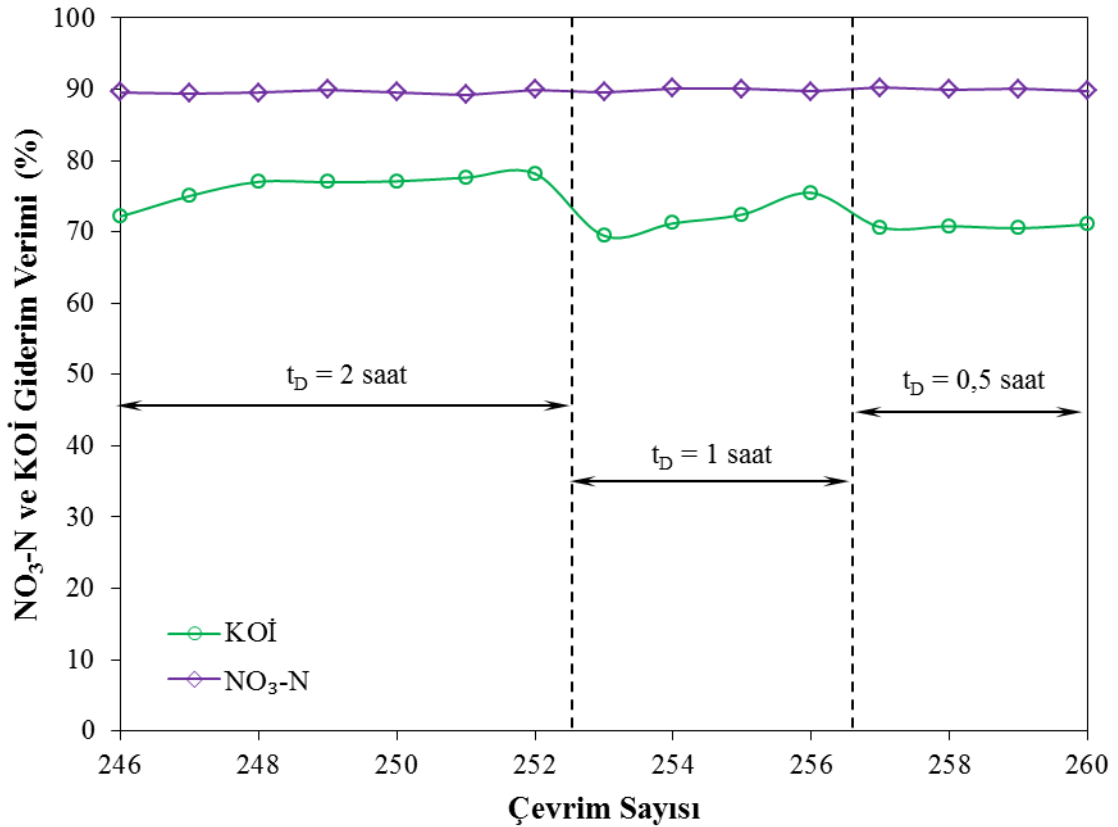


Şekil 4.27. Farklı doldurma sürelerinde çıkış KOİ konsantrasyonunun değişimi (Giriş KOİ=7940±343 mg/L, t_R =7 saat, Θ_C =15 gün)

Şekil 4.27 incelendiğinde 2 saatlik doldurma süresinin son çevriminde 1704 mg/L olan çıkış KOİ değeri doldurma süresinin 1 saate düşürülmesiyle artarak 2350 mg/L'ye çıkmıştır. 1 saatlik doldurma süresinin her çevriminde çıkış KOİ değeri azalarak 1880

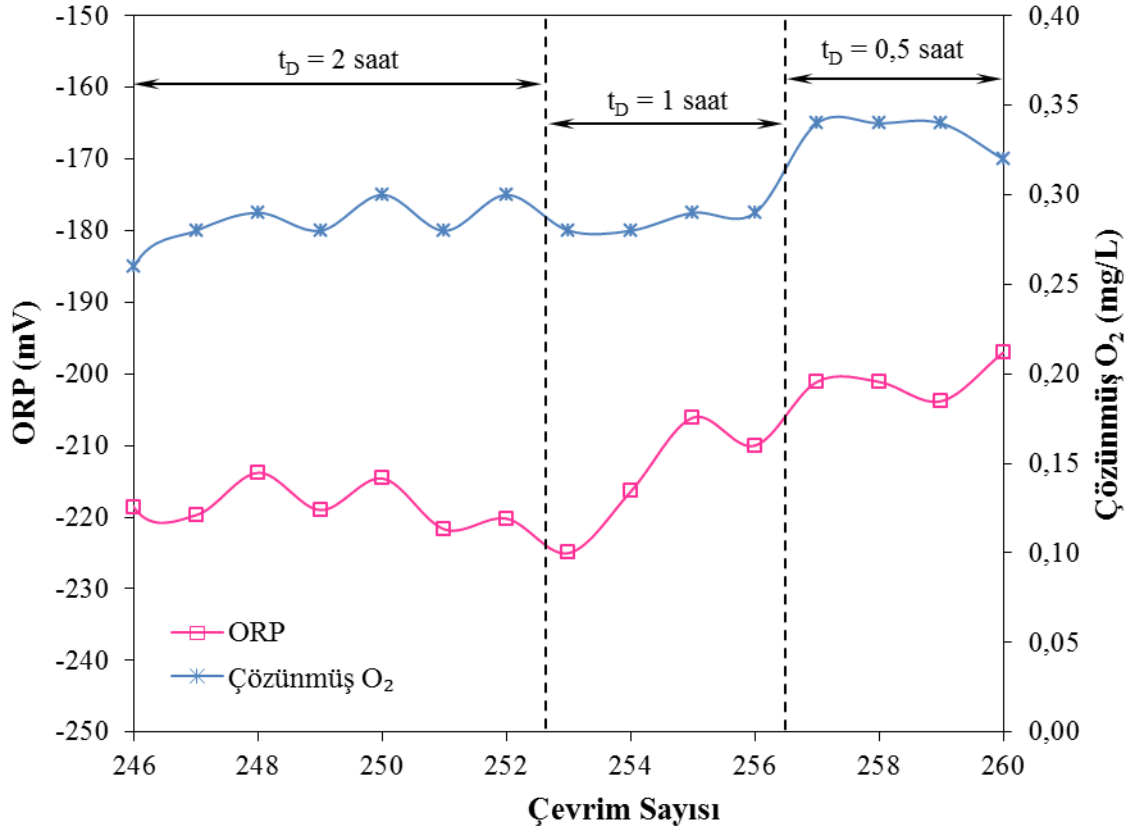
mg/L'ye kadar düşmüştür. Son olarak doldurma süresi 0,5 saate düşürülmüş ve çıkış KOİ konsantrasyonları ortalama 2280 mg/L olarak bulunmuştur.

$\text{NO}_3\text{-N}$ ve KOİ giderim verimlerinin değişimi ise Şekil 4.28'de verilmiştir. $\text{NO}_3\text{-N}$ giderimi doldurma süresinin değişimi ile etkilenmediği ve %90 seviyelerinde olduğu görülmektedir. KOİ giderimleri ise doldurma süresi 2 saatin son çevriminde %78,2, doldurma süresi 1 saatin son çevriminde %75,5 ve son olarak doldurma süresi 0,5 saatin son çevriminde ise %71 olarak bulunmuştur. Çıkış çözünmüş KOİ verimleri ise doldurma süresinden bağımsız olup ortalama %86'dır. Doldurma süresinin azaltılmasıyla sistemde bulunan çamurun çökelme özellikleri değişmekte bu nedenle çıkış toplam KOİ değerleri de yükselmektedir.



Şekil 4.28. Farklı doldurma sürelerinde $\text{NO}_3\text{-N}$ ve KOİ giderim verimlerinin değişimi (Giriş KOİ=7940±343 mg/L, t_R =7 saat, Θ_C =15 gün)

Şekil 4.29’da ise farklı doldurma sürelerinde reaktör içerisindeki çözünmüş O_2 ve ORP değerlerinin değişimi verilmektedir. Doldurma süresi 2 ve 1 saatte AKR sisteminde çözünmüş O_2 değeri 0,30 mg/L seviyelerinde iken doldurma süresinin 0,5 saate düşürülmesiyle bu değer 0,35 mg/L’ye çıkmıştır.



Şekil 4.29. Farklı doldurma sürelerinde ORP ve Çözünmüş O_2 konsantrasyonuna etkisi (Giriş $KOI=7940\pm343$ mg/L, $t_R=7$ saat, $\Theta_C=15$ gün)

Farklı doldurma süreleri için ölçülen ORP değerleri ise 2, 1 ve 0,5 saat için sırasıyla ortalama -220, -215 ve -200 mV’tur. Çözünmüş oksijen konsantrasyonunun artışı ile ORP değerleri de artmaktadır.

5. SONUÇLAR

1- Fenton prosesinde optimum pH değerinin belirlenmesi amacıyla pH 2-7 aralığında, sabit sıcaklık (23°C), Fe^{2+} (2 g/L) ve H_2O_2 (17,5 g/L) konsantrasyonlarında deneyler yapılmış olup en yüksek KOİ ve TOK giderim verimi pH 3'te sırasıyla %90,8 ve %77,4 olarak elde edilmiştir.

2- Fenton prosesinde en uygun H_2O_2 miktarının belirlenmesi amacıyla 4,37-23,8 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda yapılan deneyler sonucunda optimum H_2O_2 konsantrasyonu olarak 17,5 g/L belirlenmiştir. Optimum H_2O_2 konsantrasyonunda $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ}$ oranı 2,24 olarak hesaplanmış olup literatürde verilen 2,12 değerine çok yakındır.

3- Fe^{2+} dozajının KOİ giderim verimine olan etkisini belirlemek amacıyla 0,25-2 g/L arasında değişen konsantrasyonlarda deneyler yapılmış ve optimum Fe^{2+} dozajı 1 g/L'de KOİ giderimi %84,9, TOK giderimi ise %65,6 olarak bulunmuştur.

4- Sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla 23, 36 ve 50°C'de 3 farklı sıcaklık çalışılmıştır. Sıcaklığın artışıyla reaksiyon hızının arttığı 36°C'de Fenton prosesi ile giderilebilecek organik maddenin neredeyse tamamı 60'ıncı dakikada giderilirken 50°C'de 10 dakikada giderilmiştir. Ayrıca KOİ'ye dayalı bir kinetik analiz yapılmıştır. KOİ gideriminin yalancı birinci derece kinetiğe uyduğu belirlenmiş olup aktivasyon enerjisi 123,6 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

5- Biyolojik arıtım kısmında giriş KOİ değerleri 480-8270 mg/L arasında, çıkış KOİ konsantrasyonu ise 20-2583 mg/L arasında değiştiği ve giriş KOİ konsantrasyonu ile çıkış KOİ konsantrasyonu arasında lineer bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Ortalama ORP, çözünmüş O_2 ve pH ise sırasıyla -202 mV, 0,17 mg/L ve 7,95 olarak bulunmuştur.

6- AKR'de anoksik arıtımda farklı reaksiyon sürelerini etkisi araştırılmış ve geçiş bölgelerinde ilk çevrimler sonunda KOİ giderilerinin azaldığı ancak ilerleyen çevrimlerde KOİ gideriminin artarak kararlı hale geldiği tespit edilmiştir. Ayrıca reaksiyon süresinin azalmasıyla çıkış $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonu artmıştır.

7- Farklı doldurma sürelerinin etkisini belirlemek amacıyla da deneyler yapılmış ve KOİ gideriminin doldurma süresi ile paralellik gösterdiği doldurma süresinin azalmasıyla KOİ gideriminin de azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca doldurma süresinin azalması ile anoksik AKR'de çözünmüş O_2 konsantrasyonunu arttırdığı söylenebilir.

KAYNAKLAR

- Ahammad, S.Z., Bereslawski, J.L., Dolfing, J., Mota, C., Graham, D.W., 2013. Anaerobic-aerobic sequencing bioreactors improve energy efficiency for treatment of personal care product industry wastes. *Bioresource Technology*, 139, 73-79.
- Aloui, F., Kchaou, S., Sayadi, S., 2009. Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: Effect on aerobic biodegradability. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 353-359.
- Altıkat, A., 2012. Fenollerin ileri oksidasyon prosesleriyle giderimi ve toksisite üzerine etkisinin incelenmesi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Anonim, 1994. Kozmetik Kanunu 21861, Resmi Gazete, Türkiye.
- Anonim, 2012a. DEÜ, (<http://kisi.deu.edu.tr/bulent.cavas/ders/bok.html>).
- Anonim, 2012b. Pamukkale Üniversitesi (hdl.goz.pau.edu.tr/wp-content/uploads/2012/13/4.Kozmetik.ppt).
- Arslan, İ., 2000. Treatment of Reactive Dye-Bath Effluents by Heterogenous and Homogenous Advanced Oxidation Processes. Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bautista, P., Mohedano, A.F., Gilarranz, M.A., Casas, J.A., Rodriguez, J.J., 2007. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2), 128-134.
- Bautista, P., Mohedano, A.F., Menéndez, N., Casas, J.A., Rodriguez, J.J., 2010. Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Fe-bearing catalysts. *Catalysis Today*, 151(1-2), 148-152.
- Bogacki, J., Naumczyk, J., Marcinowski, P., Kucharska, M., 2011. Treatment of cosmetic wastewater using physicochemical and chemical methods. *CHEMIK*, 65(2), 94-97.
- Boroski, M., Rodrigues, A.C., Garcia, J.C., Sampaio, L.C., Nozaki, J., Hioka, N., 2009. Combined electrocoagulation and TiO₂ photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 448-454.
- Boroski, M., Rodrigues, A.C., Garcia, J.C., Sampaio, L.C., Nozaki, J., Hioka, N., 2009. Combined electrocoagulation and TiO₂ photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 448-454.
- Bu, Q., Wang, B., Huang, J., Deng, S., Yu, G., 2013. Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 189-211.
- Canlı, O., 2010. Naftalinin Sulu Çözeltilerden Aktif Karbon ve Fenton Reaktifi Kullanarak Giderimi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze.
- Carballa, M., Manterola, G., Larrea, L., Ternes, T., Omil, F., Lema, J.M., 2007. Influence of ozone pre-treatment on sludge anaerobic digestion: Removal of pharmaceutical and personal care products. *Chemosphere*, 67(7), 1444-1452.

- Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., 2005. Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment. *Water Research*, 39(19), 4790-4796.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., Llompарт, M., Garcia-Jares, C., Rodriguez, I., Gomez, M., Ternes, T., 2004. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*, 38(12), 2918-2926.
- Damar, Y., 2009. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Ardişik Kesikli Biyoreaktör ile Arıtılması ve Modellenmesi. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- De Lemos Chernicharo, C.A., 2007. *Anaerobic Reactors: Biological Wastewater Treatment*, IWA Publishing, London.
- De Melo, E.D., Mounteer, A.H., Leao, L.H.D., Bahia, R.C.B., Campos, I.M.F., 2013. Toxicity identification evaluation of cosmetics industry wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 244-245, 329-334.
- Doğan, C., 2011. Yün ve akrilik iplik boyahane atıksularından fenton ve elektrokoagülasyon yöntemleri ile renk ve koi giderimi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ece, M., 2005. Yüzey Aktif Maddelerin Kimyasal Oksidasyon Sürecinde Giderimi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Eckenfelder, W.W., 2000. *Industrial water pollution control*. McGraw-Hill. 584p, London.
- Eisenhauer, H.R., 1994. Oxidation of phenolic wastes. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 36, 1116-1128.
- El-Gohary, F., Tawfik, A., Mahmoud, U., 2010. Comparative study between chemical coagulation/precipitation (C/P) versus coagulation/dissolved air flotation (C/DAF) for pre-treatment of personal care products (PCPs) wastewater. *Desalination*, 252(1-3), 106-112.
- Elmolla, E.S., Chaudhuri, M., 2012. The feasibility of using combined Fenton-SBR for antibiotic wastewater treatment. *Desalination*, 285, 14-21.
- EPA, 1975. *Process Design Manual for Nitrogen Control*. EPA-Environmental Protection Agency.
- Eren, Z., 2009. İleri oksidasyon prosesleri ile tekstil boyarmaddelerinin ve tekstil atıksularının arıtılması. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Fenton, H.J.H., 1984. LXXIII.Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 65, 899-910.
- Flaherty, J.R., Huang, C.P., 1993. Continuous flow application of fenton's reagent for the treatment refractory of wastewaters. *Chemical Oxidation: Technology for the Nineties*, Taylor & Francis, 1993, 58-77.
- Gerardi, M.H., 2003. *Nitrification and Denitrification in the Activated Sludge Process*. Wiley&Sons Inc. 208p, USA.
- Gürtekin, E., Şekerdağ, N., 2008. Bir ileri Oksidasyon Prosesi: Fenton Proses. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 14(3), 229-236.
- Haber, F., Weiss, J., 1934. The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 147, 332-351.

- Jiao, W.-Z., Guo, L., Liu, W.-L., Su, Q., Li, J., Xu, .-C., Gao, J., Liu, Y.-Z., 2014. Oxidation Reaction Kinetics of Degrading Organic Matter in HMX Wastewater by Fenton Oxidation Method. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2, 53-56.
- Kang, S.-F., Liao, C.-H., Po, S.-T., 2000. Decolorization of textile wastewater by photo-fenton oxidation technology. *Chemosphere*, 41, 1287-1294.
- Kang, Y.W., Hwang, K.Y., 2000. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research*, 34, 2786-2790.
- Kargı, F., 1995. Çevre Mühendisliğinde Biyoprosesler, D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir.
- Kaynarlı, B., 2008. Evsel Atıksuların Düşük Sıcaklıklarda Anaerobik Ardışık Kesikli Reaktörle Arıtımı. Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Kurt, U., 2007. Fenton ve Elektrokimyasal yöntemlerle Evsel Atıksuların Arıtılabilirliğinin Araştırılması. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Lim, J.-W., Lim, P.-E., Seng, C.-E., Adnan, R., 2013. Simultaneous 4-chlorophenol and nitrogen removal in moving bed sequencing batch reactors packed with polyurethane foam cubes of various sizes. *Bioresource Technology*, 129, 485-494.
- Lin, S.H., Lo, C.C., 1997. Fenton process for treatment of desizing wastewater, *Water Research*, 31, 2050-2056.
- Lotito, A.M., Di Iaconi, C., Lotito, V., 2012. Physical characterisation of the sludge produced in a sequencing batch biofilter granular reactor, *Water Research*, 46, 5316-5326.
- Lucas, S.M., Peres, J.A., 2009. Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3), 1253-1259.
- Manav, N., 2006. Ardışık Kesikli Reaktör ile Evsel Atıksulardan Azot ve Fosfor Giderimi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Moussavi, G., Barikbin, B., Mahmoudi, M., 2010. The removal of high concentrations of phenol from saline wastewater using aerobic granular SBR. *Chemical Engineering Journal*, 158, 498-504.
- Naumczyk, J., Bogacki, J., Marcinowski, P., Kowalik, P., 2014. Cosmetic wastewater treatment by coagulation and advanced oxidation processes. *Environmental Technology*, 35(5-8), 541-548.
- NEIWPC, 2005. Commission, Sequencing Batch Reactor Design and Operational Considerations. New England Interstate Water Pollution Control Commission.
- Osman, W.H.W., Abdullah, S.R.S., Mohamad, A.B., Kadhun, A.A.H., Rahman, R.A., 2013. Simultaneous removal of AOX and COD from real recycled paper wastewater using GAC-SBBR. *Journal of Environmental Management*, 121, 80-86.
- Öztürk, İ., 2007. Anaerobik Arıtma ve Uygulamaları. Su Vakfı, İ.T.Ü İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği, İstanbul.
- Paul, E., Liu, Y., 2012. Biological Sludge Minimization and Biomaterials/Bioenergy Recovery Technologies, Wiley & Sons Inc. 536p, USA.

- Perez, M., Torrades, F., Garcia-Hortal, J.A., Domenech, X., Peral, J., 2002. Removal of organic contaminants in paper pulp effluents by AOPs: an economic study. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 525-532.
- Puyol, D., Monsalvo, V.M., Mohedano, A.F., Sanz, J.L., Rodriguez, J.J., 2011. Cosmetic wastewater treatment by upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2-3), 1059-1065.
- Qasim, S.R., 1998. *Wastewater Treatment Plants: Planning, Design, and Operation*, Second Edition, CRC press. 1126p, USA.
- Rittmann, B.E., McCarty, P.L., 2001. *Environmental biotechnology: principles and applications*, McGraw-Hill Education, 754p, London.
- Rosman, N.H., Anuar, A.N., Chelliapan, S., Din, M.F.M., Ujang, Z., 2014. Characteristics and performance of aerobic granular sludge sequencing batch reactor treating rubber wastewater at different hydraulic retention time, *Bioresource Technology*, 161, 155-161.
- Sabalowsky, A.R., 1999. An Investigation Of The Feasibility Of Nitrification And Denitrification Of A Complex Industrial Wastewater With High Seasonal Temperatures. *Environmental Engineering*, The Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia.
- Sarfaraz, S., Thomas, S., Tewari, U.K., Iyengar, L., 2004. Anoxic treatment of phenolic wastewater in sequencing batch reactor. *Water Research*, 38, 965-971.
- Singh, S.K., Tang, W.Z., 2013. Statistical analysis of optimum Fenton oxidation conditions for landfill leachate treatment. *Waste Management*, 33, 81-88.
- Sözen, S., 1995. Nitrikasyon-Denitrikasyon Kinetikinin Deneyisel Karakterizasyonu. *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Speece, R.E., 1996. *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*, Archae Press. 394p, USA.
- Şahan, A., 2007. Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Talınlı, İ., Anderson, G.K., 1992. Interference of hydrogen peroxide on the standart COD test. *Water Research*, 26, 107-110.
- Tang, W.Z., Huang, C.P., 1996. 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. *Environmental Technology*, 17, 1371-1378.
- Tarr, M.A., 2003. *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications*. CRC press, 314p, USA.
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L., David Stensel, H., 2004. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse (Fourth Edition)*. McGraw-Hill Companies Inc. 1820p, Singapore.
- Tırnaksız, F., 2005. Eczacılıkta Kozmetik Biliminin Yeri ve Önemi. *MİSED*, 13-14, 20-25.
- Tunç, M.S., 2010. Biyofilme Dayalı Ardışık Kesikli Reaktörlerde Biyolojik Nutrient. *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.
- Türk, H., 1999. Kimyasal Reaksiyonlarda Hız, Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi İlköğretim Öğretmenliği Lisans Tamamlama Programı, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 131-152.
- Ucun, H., 2008. Püskürtme Çevrimli (Jet Loop) Membran Biyoreaktörde Fenol İçeren Atıksuların Arıtılması. *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.

- USEPAO 1999. Wastewater Technology Fact Sheet: Sequencing Batch Reactors, United States Environmental Protection Agency, USA.
- Walling, C., 1975. Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, 8, 125-131.
- Walling, C., Goosen, A., 1973. Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates, *Journal of the American Chemical Society*, 95, 2987-2991.
- WEF, 2007. *Operation of Municipal Wastewater Treatment Plants: Manual of Practice 11*, McGraw-Hill Education, 1296p, London.
- Xu, S., Wu, D., Hu, Z., 2014. Impact of hydraulic retention time on organic and nutrient removal in a membrane coupled sequencing batch reactor. *Water Research*, 55 12-20.
- Yang, B., Ying, G.G., Zhao, J.L., Liu, S., Zhou, L.J., Chen, F., 2012. Removal of selected endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) during ferrate(VI) treatment of secondary wastewater effluents. *Water Research*, 46(7), 2194-2204.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Erzurum da doğdu. İlk, Orta ve Lise öğrenimini Erzurum da tamamladıktan sonra 2001 yılında kazandığı Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 2005 yılında mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2008 yılında Yüksek Lisans öğrenimini tamamladıktan sonra Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora öğrenimine başladı.